

Über die Entphenolung von Abwässern mit Hilfe eines Schlackenfilters

Bořivoj Drábek

Die Arbeitsstelle der Forschungsanstalt für Wasserwirtschaft in Brno beschäftigt sich seit dem Jahre 1951 mit der Entphenolung von Abwässern durch Schlackenfilter (1). Die bisherigen Versuche wurden teils in kleinstem Umfange im Laboratorium, teils im halbertechnischen Format und in einem Betriebe selbst durchgeführt.

Die Versuche im Laboratorium sollten über den Verlauf der Adsorption, über die Menge der festgehaltenen Phenole und die Adsorptionswirkung der verschiedenen Schlacken aussagen. Durch diese Versuche ist bestätigt worden, daß die in einem Abwasser gelösten Phenole zur Gänze von Schlacke adsorbiert werden können, bis eben die Grenze des Adsorptionsvermögens der Schlacke erreicht ist. Das Adsorptionsvermögen hängt von der Art und Beschaffenheit der Schlacke und des Phenolabwassers ab, wobei Phenolate weniger als Phenole, einwertige Phenole jedoch in größerer Menge als mehrwertige adsorbiert werden.

Das Adsorptionsvermögen der Schlacke wird durch Strukturänderungen bedingt, welche im Korn des Kohlenstaubes bei hohen Temperaturen im Generator bei Anwesenheit von Sauerstoff und Wasserstoff vor sich gehen. Vor allem ist die Vergrößerung der Oberfläche dabei von Bedeutung. Das größte Adsorptionsvermögen weist die Generatorschlacke aus der Braunkohlenvergasung mit durchschnittlich 0,8 — 0,9 %, max. 2,5 % auf.

Das Adsorptionsvermögen wird weiterhin noch durch folgende Faktoren beeinflusst: pH-Wert, Temperatur und Phenolkonzentration des Abwassers, ferner spielt — wie schon oben erwähnt — außer der Struktur der Schlackenoberfläche noch die Menge der nicht genügend verkohlten organischen Stoffe in der Schlacke eine Rolle.

Durch Versuche wurde festgestellt, daß die mit Phenolen völlig gesättigte Schlacke nach einer gewissen Zeitpause wieder weitere Mengen an Phenolen adsorbieren kann; diese Tatsache findet

ihre Erklärung darin, daß die Änderung der Phenolkonzentration an der Schlackenoberfläche nach Erreichung des Adsorptionsgleichgewichtes von der Zeit abhängig ist. In der Zwischenzeit dringert Phenole teilweise in die Schlacke ein, teilweise tritt zwischen Schlacke (d. h. den in ihr enthaltenen Stoffen) und Phenol eine chemische Bindung ein und außerdem kommt es an der Oberfläche zur Oxydation und Phenolzerstörung, welche letzten Endes zur Bildung von Huminstoffen führt. Um die rein chemischen Veränderungen an den Phenolen zu studieren, wurden diesbezügliche Versuche im Labor angestellt, wobei durch die Verwendung eines indifferenten Gases (Stickstoff) ein sauerstofffreies Milieu geschaffen wurde, welches einen biologischen Abbau ausschloß. Pyrokatechin oxydiert sich besser als Phenol und einwertiges Phenol wird an der Schlacke in Anwesenheit von mehrwertigen Phenolen viel besser festgehalten als in deren Abwesenheit.

Oxydierend wirkt die Luft, welche mit dem zerstäubten Abwasser mitgerissen wird, ferner die Luft, welche die größeren Zwischenräume im Schlackenkörper ausfüllt, wenngleich sie zeitweise durch das aufgebrachte Wasser verdrängt wird.

Man kann sagen, daß in der ersten Phase des Phenolabbaues zunächst das Adsorptionsgleichgewicht, in zweiter Phase chemischer und physikalischer Abbau eintritt. Die Menge der Huminstoffe in der Schlacke nimmt entsprechend den zugeführten Phenolmengen zu. Für die Reinigung der Generatorabwässer hat das Verhältnis zwischen den einwertigen und zweiwertigen Phenolen eine Bedeutung. Außerdem übt auch die Adsorptionsfähigkeit der Huminstoffe neben der Schlacke einen entscheidenden Einfluß aus. Den stärksten Phenolabbau kann man durch eine intermittierende Bespritzung der Schlacke mit Abwasser erzielen. Eine Regenerierung ist dann in den Aufbringungspausen gegeben. Das Schlackenfilter ist daher so anzulegen, daß Luft eindringen kann. Bei den Versuchen wurden auch einige Ausnahmefälle beobachtet, bei denen feinstkörnige Schlackenteilchen den Luftzutritt verhinderten und trotzdem eine Entphenolung erzielt wurde. Diese Tatsache kann man so erklären, daß nach erfolgter Adsorption die Oxydation der Phenole, und zwar durch kleinste Luftmengen bis zur Bildung von Huminstoffen, erfolgte, welche dann ihrerseits weitere Phenole adsorbierten.

Eine der wichtigsten Vorbedingungen guter Entphenolung an der Schlacke ist eine vorhergehende Teerabscheidung. Die Teermenge ist bekanntlich von der Qualität und der Menge des Ausgangs-

materials, von der Art der Vergasung, vom Abkühlungsgrad des Gases und von der Art der Gasreinigung sowie von der Länge des Rohrnetzes abhängig. Die Teermenge in Kondensaten bewegt sich zwischen 0,5 — 10 %, berechnet auf die Menge des Durchsatzes, im Mittel ungefähr 3 — 5 %. Die Teerabscheidung erfolgt durch den Unterschied in den spezifischen Gewichten und ist oft im Verlaufe von 2 bis 4 Stunden vollständig. Feinste Teilchen allerdings müssen durch Zentrifugieren abgetrennt werden, kolloidale Teere auf mechanischem Wege. Eine unvollkommene Teerabscheidung verursacht eine Porenverstopfung im Schlackenkörper und damit eine Verminderung seiner aktiven Oberfläche.

Zur Bestätigung der erzielten Ergebnisse im Laboratorium wurde als geeigneter Betrieb eine kleine Glasfabrik ausgewählt, in der zwei Generatoren im Betrieb sind. Die Tagesmenge der phenolhaltigen Abwässer war durchschnittlich 2 m³ und die Konzentration der einwertigen Phenole bewegte sich zwischen 850 — 950 mg/l, der zweiwertigen zwischen 350 — 390 mg/l. Die Adsorptionskapazität der verwendeten Schlacke betrug 0,94 %. Dieser Betrieb erhielt einen Schlackentropfkörper in den Ausmaßen von 10 × 7 m und Höhe 3 m. Der Boden des Tropfkörpers war so hergerichtet worden, daß er völlig wasserdicht war und der Ablauf zur Mitte führte, von wo das abfließende Abwasser zu einer Grube geleitet wurde, aus welcher die Proben gezogen wurden.

Das phenolhaltige Abwasser wurde auf den Tropfkörper mit Düsen aufgespritzt, und zwar fünfmal je 400 l innerhalb 24 Stunden. Dieser Tropfkörper wurde gegen Ende Juli 1954 in Betrieb genommen. Erst nach Sättigung der Schlacke mit Wasser begann nach 11tägiger Beschickung Abwasser aus dem Tropfkörper herauszufließen. Das abfließende Abwasser wurde regelmäßig untersucht; es war farblos, völlig durchsichtig, geschmack- und geruchlos und enthielt kein Phenol. Erst im März 1955, also nach mehr als 7 Monaten wurden wieder Phenole gefunden, und zwar in einer Menge von 172 mg/l. Nachträglich konnte erhoben werden, daß über 3 Wochen aus dem Teerabscheider kein Teer entnommen worden war, so daß schon Teer in das Pumpenbecken überfloß und dort schon eine 35 cm hohe Schichte ausmachte. Dadurch wurde ein teerhaltiges Abwasser auf den Tropfkörper aufgespritzt. Ein derart verunreinigter Tropfkörper konnte natürlich kein Abwasser mehr zufriedenstellend reinigen und das abfließende Abwasser war deshalb rotgelb verfärbt und enthielt die oben erwähnte Menge an Phenolen.

Nach Säuberung des Pumpenbeckens, der Rohrleitung und der Düsen wurde die Anlage wieder in Betrieb genommen. Sie reinigte weiterhin Phenolabwässer mit einer Wirkung von 97 — 99 %, wenigstens eine Nullkonzentration von Phenolen nie mehr erzielt werden konnte.

Dieser Tropfkörper, welcher eine Schlackenfüllung von 120 m³ hatte, stand 700 Tage in Betrieb. Während dieser Zeit wurden über 1400 m³ Generatorabwässer mit einem Gehalt von 1260 kg einwertiger und 522 kg zweiwertiger Phenole, mithin 1782 kg Gesamtphenole aufgebracht. Durch das abfließende Abwasser gingen insgesamt 28,6 kg Phenole ab. 1 m³ Schlacke adsorbiert somit 14,6 kg, 1 Tonne Schlacke 24,3 kg Phenole. Die Abbauleistung des Tropfkörpers errechnet sich somit zu 2,43 %, bezogen auf das Schlackengewicht.

Durch die Versuche ist die Annahme gerechtfertigt, daß an der Schlacke neben einer Adsorption auch eine Oxydation der Phenole zu Huminstoffen eintritt, welche dann ihrerseits zur Erhöhung der Adsorptionswirkung beitragen. Durch die Analysen wurde festgestellt, daß eine Vergrößerung des Gehaltes an Huminstoffen im Zusammenhange mit der Gesamtmenge des in der Schlacke adsorbierten Phenoles steht. Bei einer Abbauleistung von 1 % betrug die Menge an Huminstoffen 0,18 % (gerechnet auf das Gesamtgewicht der Schlacke), bei einer Abbauleistung von 1,5 % vergrößerte sich der Gehalt an Huminstoffen auf 0,23 % und bei einer Leistung von 2,47 % auf 0,43 %.

Auf Grund der Laboratoriums- und Halbbetriebserfahrungen wurde in einer keramischen Fabrik ein Schlackentropfkörper gebaut, welcher im Jahre 1958 in Betrieb gesetzt wurde (Abb. 1). Die Anlage besteht aus einem System von drei Teerabscheidern, aus einem Koksfilter und einem Schlackentropfkörper (3). Die Gesamtkosten für den Ausbau des Tropfkörpers sowie für die nötigen Installationen betragen 250.000 Kčs.

Im Betriebe stehen zwei Generatoren, in denen nordböhmische Braunkohle vergast wird, durchschnittlich 24 Tonnen pro Tag.

Die Teerabscheidung aus den Kondensaten wird am Orte des Anfalles (Generatoren, Tunnelöfen, Kammeröfen) durchgeführt, und zwar in Absetzbecken. Ihr Inhalt gestattet Abwasser von mehreren Tagen aufzunehmen. Der Teer wird zunächst in durch indirekten Dampf erwärmte Behälter und dann in Eisenbahnwagen gepumpt. Im Laufe eines Jahres wurden 180 Tonnen Teer gewonnen. Aus dem

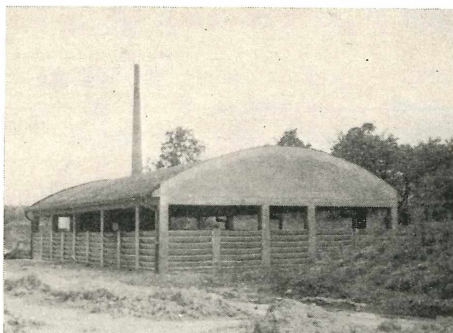


Abb. 1.

mit Tauchwänden versehenen Absetzbecken wird das phenolhaltige Abwasser in das Pumpenbecken vor dem Tropfkörper geführt. Im Pumpenbecken ist noch ein etwa $1,5 \text{ m}^3$ großes Koksfilter eingebaut, dessen zweimaliger Austausch im Jahre voll genügend ist, weil die Teerstoffe sich schon im Absetzbecken sehr gut trennen.

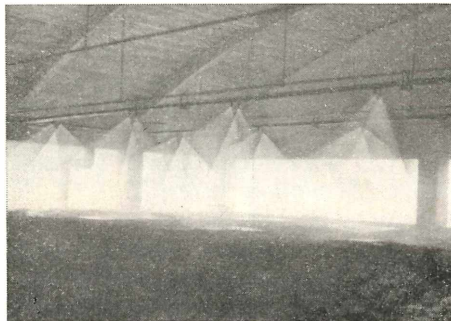
Das phenolhaltige Abwasser wird in die Rohrleitung gepumpt und durch Spritzdüsen auf dem Tropfkörper zerstäubt. Analysen ergaben, daß zur Beschickung des Tropfkörpers eine Schlacke mit einem Gehalt von 20 % Wasser und 9 % organischen Stoffen Verwendung fand. Ihre aktive Oberfläche wurde nach der durch Lipatov (2) beschriebenen Methode gemessen und bewegte sich zwischen 100 bis $190 \text{ m}^2/\text{g}$ je nach der Größe des Materials (0—10 mm). Die Schlacke war von feiner Struktur; bei etwa 40 Gewichtsprozenten waren die Körner größer als 6 mm, 32 % waren 1—6 mm groß. Ihre Porosität erreichte 52,6 %, ihr Streugewicht im Trockenzustand $0,66 \text{ kg}/\text{dm}^3$. Weitere Eigenschaften ergeben sich aus der Tabelle 1. Die Auslaugenanalyse ist auf Gewichtsprozentage der ausgetrockneten Schlacke berechnet. Das Adsorptionsvermögen wurde nach (2) festgestellt und betrug 1,17 Gewichtsprozentage bei einer Konzentration von 5 g/l Karbolsäure (*Phenolum redest.*).

Der Tropfkörper ist in drei Felder unterteilt, jedes im Ausmaße von $14 \times 9 \text{ m}$ mit einer 2 m hohen Schlackenfüllung und einem Ablauf zur Mitte. In Verwendung steht jeweils nur 1 Feld, die andern beiden dienen als Reserve. Die Wände des Tropfkörpers bestehen aus Betonsäulen, in welche austauschbare Betonplatten eingeschoben sind.

	Wasser- auslaugungen der Schlacke	Säure- auslaugungen der Schlacke
pH-Wert	6,8	—
Ungelöste Stoffe in ‰	98,2	67,0
Gelöste Stoffe in ‰	1,8	33,0
Analyse der gelösten Stoffe:		
Rest ungelöster Stoffe in HCl in ‰	0,02	2,8
R ₂ O ₃ in ‰	Spuren	8,4
CaO in ‰	0,2	2,4
SO ₄ in ‰	0,9	3,2
Alkalien in ‰	0,2	13,5

*Tab. 1**Analyse der Wasser- und Säureauslaugungen der Schlacke*

Oberhalb jedes Feldes sind 24 Zerstäuberdüsen mit Öffnungen von 4,5 mm angebracht (Abb. 2). Ihre Vorzüge sind eine verlässliche Funktion und eine gleichmäßige Zerstäubung, so daß die Feldober-

*Abb. 2.*

flächen, ausgenommen die Rand- und Eckflächen gleichmäßig belastet werden.

Das Abwasser, immer die gleiche Menge, wurde dreimal täglich mit 4 stündiger Zwischenpause aufgebracht. Nach achtmonatlichem Betrieb war die Schlackenoberfläche schwarz geworden. Eine Verstopfung der Oberfläche konnte nie beobachtet werden, auch blieb ihre Filtrationsfähigkeit immer sehr gut. Das Einfrieren der Oberfläche ist nicht zu befürchten, da durch die Adsorption eine gewisse Wärmemenge entsteht. In der graphischen Darstellung sind die Tiefen, in welchen die Temperaturen gemessen worden waren, auf der Abszisse aufgetragen, die durchschnittliche Zunahme der Temperaturen in diesen Tiefen im Vergleich mit den durchschnittlichen Monatstemperaturen sind auf der Ordinate aufgezeichnet (Abb. 3). Die Temperatur des Abwassers erhöhte sich im Tropfkörper um 1—4°, im Sommer immer etwas mehr. Bei größten Frösten (in der Nacht etwa -20°) war die Temperatur des ausfließenden Abwassers niemals unter $+3^{\circ}$ gesunken gewesen. Im Durchschnitt betrug die Temperatur 5° . Bei Belastung von 1250 l/8 Stunden verblieb das Abwasser 12 Stunden im Filterkörper.

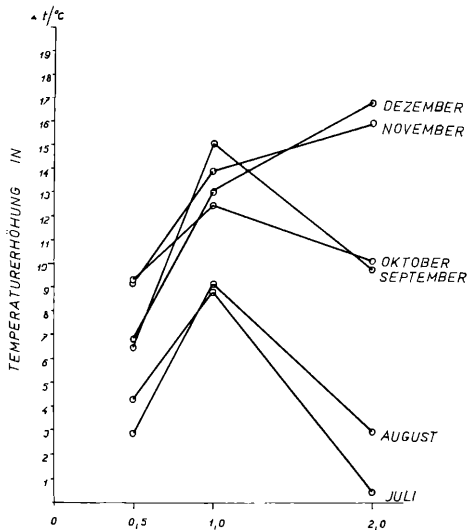


Abb. 3.

	Vor der Filtration	Nach der Filtration
Färbung	dunkelbraun	farblos bis sattgelb
Färbung mg/l Pt	—	0 — 500
Geruch	phenolig	geruchlos
Trübung	Teerteilchen	ohne
Durchsichtigkeit in cm	0	50
pH - Wert	7,3 — 7,5	7,2 — 7,3
Abdampfrückstand in mg/l:		
Gesamtstoffe	15.997 — 20.105	5.443 — 6.732
Mineralstoffe	403 — 649	4.282 — 4.987
organische Stoffe	15.594 — 19.456	1.161 — 1.745
davon in HCl unlöslich mg/l	25,5 — 249,6	—
R ₂ O ₃ in mg/l	28,0 — 56,4	—
CaO in mg/l	52,6 — 126,0	826 — 952
Gesamtamoniak in mg/l	1.203 — 2.604	0 — 11,2
H ₂ S in mg/l	0 — 0,8	0
SO ₄ '' in mg/l	93,6 — 105,6	2.876 — 4.150
Teerstoffe in mg/l	379 — 442	0
einwert. Phenole mg/l	1.337 — 3.566	0 ein Jahr
zweiwert. Phenole mg/l	3.684 — 11.982	0 9 Mon. dann 0 — 130 9. — 12. Monat
CNS' mg/l	53,4	0
Fettsäuren mg/l	59,9	—
Huminstoffe mg/l	—	0 — 12,4
Oxydierbarkeit mg O ₂ /l	20.680 — 35.680	3,2 — 17,8

Tab. 2

Chemische Analyse des Phenolabwassers

Der Reinigungseffekt dieser Anlage ergibt sich am besten aus der Tabelle der chemischen Analysen des aufgebrauchten (8 Analysen) und des gereinigten Abwassers (72 Analysen). — Tab. II. Wie aus den Analysenergebnissen gut zu entnehmen ist, bleibt der Schlackenkörper in seinem Reinigungseffekt für einwertige Phenole 12 Monate, für zweiwertige Phenole 9 Monate lang voll wirksam. Nach diesen Zeiten begann seine Wirksamkeit zu sinken und der Gehalt an zweiwertigen Phenolen stieg allmählich vom Ende des 9. Monats von 0 bis zu 130 mg/l im 12. Monate an (was beiläufig einer Wirksamkeit von 98 % entspricht).

Bemerkenswert ist die Auslaugung der Schlacke (Abb. 4), welche die Wasserhärte bis auf 190° dH erhöhte. Der Sulfatgehalt steigt durchschnittlich auf 3000 mg/l. Dadurch wächst die SO_4^{2-} -Konzentration im Kanalisationsnetz des Betriebes ungefähr um 40 mg/l.

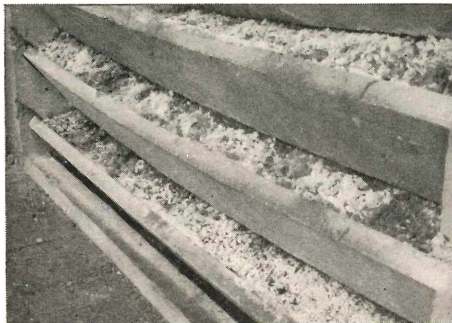


Abb. 4.

Wenn man das Gewicht der getrockneten Schlacke in Betracht zieht, wägt der Inhalt eines im Betrieb stehenden Feldes etwa 165 Tonnen. Wenn man den Inhalt der nicht bespritzten Teile eines Feldes (wenigstens 20 %) abrechnet, ergibt sich für die bespritzte Schlacke ein Gewicht von 132 Tonnen. Während eines Jahres wurden auf diese Schlackenmenge 4.690 kg Gesamtphenole zugeführt, davon etwa 920 kg an einwertigen Phenolen. Auf das Schlackengewicht berechnet, wurden daher 2,89 % Gesamtphenole zurückgehalten, wovon etwa 25 % einwertige Phenole waren. Nach 12½ Monaten erschienen die ersten einwertigen Phenole, und zwar in einer Stoßkonzentration von 36 mg/l und zweiwertige Phenole in der Kon-

zentration von 130 mg/l. Das rohe Phenolabwasser wurde daher nach 12 $\frac{1}{2}$ Monaten wieder auf den Filter Nr. 2 geleitet und die Phenolkonzentration sank auf 0.

Interessante Ergebnisse gewährten auch bakteriologische Untersuchungen des Roh- und gereinigten Phenolabwassers und der Filteroberfläche (Tab. III). Obgleich die Schlackenoberfläche intensiv bakteriologisch belebt ist, war das abfließende Abwasser in dieser Hinsicht praktisch unschädlich.

	Coli-Gruppe in 1 mg Schlacke	Mesophile Bakterien in 1 mg Schlacke	Psychrophile Bakterien in 1 mg Schlacke
Nicht bespritzte			
Schlacke	0,01 — 0,04	3 — 128	10 — 125
Bespritzte Schlacke	0,01 — überge- wachsen	150 — 22.100	150 — 37.000
	in 1 lit.	in 1 ml.	in 1 ml.
Gereinigtes Wasser	1000 — 56.000	200 — 4800	640 — 4200

Tab. 3

Grenzwerte des Vorkommens irgendwelcher Mikroorganismengruppen auf der Schlackenoberfläche und im gereinigten Wasser

Resumée

Vorliegende Arbeit enthält Ergebnisse, welche die Arbeitsstelle der Forschungsanstalt für Wasserwirtschaft in Brno auf dem Gebiete der Reinigung von phenolhaltigen Abwässern bei ihren Laborversuchen und im halbertechnischen Betriebe erzielte. In der Arbeit sind die Beobachtungsergebnisse und die Funktion eines Schlackentropfkörpers beschrieben. Das gereinigte Abwasser enthält auch nach einjährigem Betrieb der Anlage keine Spuren von einwertigen und nach 8 Monaten auch von zweiwertigen Phenolen, so daß die Reinigung eine vollständige genannt werden muß.

Literatur

1. Valtr Z.: „Reinigung der phenolhaltigen Abwässer durch Adsorption auf der Schlacke“ Brno, Forschungsanstalt f. Wasserwirtschaft, 1951.
2. Lipatov S.M.: „Physikalische Chemie der Kolloide“ ŠNTL, Bratislava, 1954, S. 123.
3. Mazel L.: „Vorschlag der Richtlinie für Prüfung von Adsorptionsstoffen, verwendet bei Reinigung von Phenolabwässern“ Brno, Forschungsanstalt f. Wasserwirtschaft, 1959.

Anschrift des Verfassers: Ing. Dr. Borivoj Drábek, Forschungsinstitut für Wasserwirtschaft, Brno, ČSSR.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Wasser und Abwasser](#)

Jahr/Year: 1960

Band/Volume: [1960](#)

Autor(en)/Author(s): Drábek Borivoj

Artikel/Article: [Über die Entphenolung von Abwässern mit Hilfe eines Schlackenfilters 175-185](#)