



Doctoral Thesis

Simultane Nassoxidation von Abwasser und Klärschlamm mit Sauerstoff

Author(s):

Harf, Julien C.P.

Publication Date:

1998

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-002002976> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 12'677

Simultane Nassoxidation von Abwasser und Klärschlamm mit Sauerstoff

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
Doktors der Technischen Wissenschaften

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von

JULIEN CARLOS PIERRE HARF

Dipl. Chem.-Ing. ETH
geboren am 31. August 1970
von Luxembourg (L)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. Ph. Rudolf von Rohr, Referent

Prof. Dr. A. Renken, Korreferent

Zürich 1998

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die katalytische Mitteldruck-Nassoxidation von kommunalem Klärschlamm in einem Laborautoklav untersucht. Diese Arbeit ist eingebettet im Forschungsprojekt „Simultane Nassoxidation von Abwasser und Klärschlamm“ des Instituts für Verfahrenstechnik der ETH-Zürich. Die Grundlagen der Nassoxidation wurden mittels Untersuchungen der Nassoxidation von Phenol mit Sauerstoff erarbeitet. Die anhand dieser Modellsubstanz gewonnenen Erkenntnisse sollten auf Klärschlamm übertragen und erweitert werden.

Die systematische Variation der Reaktionsbedingungen ermöglichte die Bestimmung der relevanten Prozessparameter. Der Trockenrückstand des eingesetzten Rohschlammes wurde mit Wasser auf Werte zwischen 1 und 17 Prozent eingestellt. Die oxidative Behandlung des Schlammes fand bei anfänglichen pH-Werten von 0.7 bis 6.9, Temperaturen von 453 bis 493 K und Sauerstoff-Partialdrücken von 0.0 bis 2.4 MPa batch-weise im Autoklaven statt.

Die Umsetzung der organischen Schlamminhaltsstoffe durch das Zusammenspiel von thermischen Zersetzungs-, Hydrolyse- und Oxidationsreaktionen konnte mittels der Summenparameter Organischer Kohlenstoffgehalt und Chemischer Sauerstoffbedarf verfolgt und erklärt werden. Das Konzept der mittleren Oxidationszahl des organisch gebundenen Kohlenstoffs MOC wurde ebenfalls zur Beschreibung des Reaktionsverlaufs verwendet. Der MOC-Wert wird aus der Kombination von TOC und CSB ermittelt und erlaubt zusätzlich eine Überprüfung der Messungen beider Summenparameter. Durch Analyse des Filtrats der nassoxidierten Suspension mittels HPLC und GC / FID konnten 9 organische Abbauprodukte von Klärschlamm quantitativ erfasst werden. Essigsäure und Bernsteinsäure erwiesen sich als die hauptsächlichsten stabilen Zwischenprodukte. Anhand dieser Einzelsubstanzanalytik konnten bis 60 Prozent des gelösten organischen Kohlenstoffs in der Schlamm suspension identifiziert werden. Rund zwei Drittel des ursprünglich als Proteine im Schlamm eingebundenen Stickstoffs werden zu Ammonium umgesetzt.

Es wurde angenommen, dass die festen Makromoleküle des Schlammes in einem ersten Schritt durch Decarboxylierungs- und Hydrolysereaktionen in CO_2 sowie lösliche

Produkte umgewandelt werden. Die anschliessende Hydrolyse und Oxidation der gelösten Organika durch den gelösten Sauerstoff führt zur Bildung stabiler Abbauprodukte. Die Reaktionsbedingungen bestimmen den restlichen organischen Gehalt des Prozesswassers.

Das Filtrat der nassoxidierten Suspension ist aufgrund seiner organischen Zusammensetzung biologisch gut abbaubar. Dies haben der statische Test nach Zahn-Wellens und die Bestimmungen des Verhältnisses SensorBSB / DOC bestätigt.

Im betrachteten Bereich der Reaktionsbedingungen wurde nicht ein Abbau der PCDD und PCDF im Klärschlamm, sondern eine Neubildung dieser unerwünschten Substanzen durch Polymerisation von chlorierten Aromaten beobachtet. Nur eine Nassoxidation bei pH-Werten konstant tiefer als 2 können zu einer effektiven Elimination der Dibenzodioxine und -furane führen. Allgemein konnten die AOX-Mengen im Rohschlamm jedoch um nahezu 90 Prozent reduziert werden und die AOX-Konzentration im Filtrat war vernachlässigbar.

Der Trockenrückstand des Rohschlammes und die Oxidationstemperatur sind für den Umsatz der Organika bestimmend. Ein essentieller Parameter für die Deponierung des behandelten Schlammes ist der organische Gehalt seiner Trockenmasse. Durch eine dreistündige Behandlung von Schlamm mit einem Trockenrückstand von circa 10 Prozent und bei einer Temperatur von 493 K wurde ein mineralisierter Restschlamm mit einem TOC der Trockensubstanz von kleiner als 3 Prozent erzeugt. Nach der Nachbehandlung kann der Restfeststoff die strengen Eluatkriterien der TVA in der Schweiz einhalten und darf so auf eine Reststoffdeponie entsorgt werden. Der Anfang-pH-Wert und der Sauerstoff-Partialdruck beeinflussten ihrerseits nur die Produkteverteilung im Filtrat. Dies wirkte sich auf die biologische Abbaubarkeit des mit dem Verfahren erzeugten Prozesswassers aus.

Der nassoxidative Abbau der Schlamm-Organika konnte mittels eines globalen kinetischen Modells mathematisch beschrieben werden. Dieses Modell basiert auf dem allgemeinen Potenzansatz für die Konzentrationsabhängigkeit und dem Arrhenius-Ansatz für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit. Zur Beschreibung der Bildung stabiler Produkte während der Nassoxidation wurde die organische Schlamm-Fraktion in zwei Gruppen unterschiedlicher Reaktivität aufgeteilt.

Die gemeinsame Behandlung von Klärschlamm mit Phenol beschleunigte den Abbau des Phenols und beeinträchtigte die Reduzierung der organischen Trockenmasse des Schlammes nicht. Die simultane Nassoxidation von Abwässern und Klärschlämmen erweist sich somit als vielversprechende Lösung zur gemeinsamen Entsorgung von organisch belasteten Abwässern und Schlämmen mit dem selben Verfahren.

Summary

Within the framework of this study the catalytic medium-pressure wet oxidation of domestic sewage sludge was investigated. The present work is part of an ongoing research project at the Institute of Process Engineering of the ETH-Zurich on the 'Simultaneous Wet Oxidation of Wastewater and Sewage Sludge'. The basic principles of wet oxidation were established by studying the wet oxidation of phenol with oxygen. The knowledge acquired with this model-substance should be applied to sewage sludge and be further developed.

By systematically varying the reaction conditions the determinant process parameters were identified. The dried solid matter content of the raw sludge was set by dilution with water to values between 1 and 17 percent. The oxidative treatment of the sludge was carried out in a batch autoclave at initial pH-values of 0.7 to 6.9, in the temperature range 453 to 493 K and at oxygen partial pressures from 0.0 to 2.4 MPa.

The degradation of the organic sludge constituents through the joint effect of thermal decomposition, hydrolysis and oxidation reactions could be followed and explained by means of the global parameters Organic Carbon Content and Chemical Oxygen Demand. The concept of the mean oxidation number of organic carbon MOC was also used to describe the progress of the reaction. The MOC-value is calculated from the TOC and the COD and allows the measurements of both global parameters to be checked. By analysing the filtrate of the oxidized suspension using HPLC and GC / FID 9 organic degradation products of sewage sludge were determined quantitatively. Acetic acid and succinic acid were found to be major stable intermediates. Through these analytical methods up to 60 percent of the dissolved organic carbon in the sludge suspension was identified. About two thirds of the nitrogen originally present as proteins in the sludge are converted to ammonia.

It was assumed that as a first step the solid macromolecules of the sludge were converted by decarboxylation and hydrolysis reactions to CO_2 and soluble products. The following hydrolysis and oxidation of the dissolved organics with dissolved oxygen lead to the formation of stable degradation products. The residual organic content in the process water is determined by the reaction conditions.

The filtrate of the treated suspension is biologically well-degradable due to its organic composition. This fact was confirmed by the static test using the Zahn-Wellens method.

In the considered range of operating conditions no degradation of the PCDD and PCDF in the sludge occurred, but the formation of these undesired substances by the polymerisation of chlorinated aromatics was observed. Only a wet oxidation at pH-values constantly below 2 could lead to an effective elimination of the dibenzodioxines and -furanes. However the AOX-amounts in the raw sludge were reduced by nearly 90 percent and the AOX-concentration in the filtrate was negligible.

The dried solid matter content and the oxidation temperature are determining factors for the conversion of the organics. An essential parameter for the landfilling of treated sludge is the organic content of its dry solids. By treating sludge with a dried solid matter content of about 10 percent during three hours at a temperature of 493 K a mineralised residual sludge with a TOC of the dry solids lower than 3 percent was obtained. After a post-treatment the residual solid can match the strict elution criteria of the swiss TVA and thus can be deposited on a landfill for residual materials. The initial pH-value and the oxygen partial pressure only influence the product distribution in the filtrate. This has an effect on the biodegradability of the wastewater produced by the process.

We were able to describe the wet-oxidative degradation of the sludge organics by the means of a global kinetic model. This model is based on a general power law for the concentration dependence and on the Arrhenius law for the temperature dependence of the reaction rate. The description of the formation of stable intermediates was achieved by separating the organic load into two groups with different reactivities.

The simultaneous treatment of phenol with sewage sludge accelerated the phenol degradation and did not modify the reduction of the organic dry matter in the sludge. The simultaneous wet oxidation of wastewater and sewage sludge was found to be a promising solution for the joint disposal of organically loaded wastewaters and sludges within the same process.

Résumé

Ce travail de thèse a été effectué dans le cadre du projet de recherche intitulé 'Oxydation humide simultanée d'eaux usées et de boues d'épuration' mené à l'institut de génie des procédés de l'école polytechnique fédérale de Zurich. Il porte sur l'oxydation humide catalytique de boues d'épuration communales à pression moyenne en autoclave. Une thèse précédente avait étudié l'oxydation humide du phénol avec de l'oxygène en solution aqueuse acide et permis d'en établir certains fondements. Les résultats obtenus avec cette substance modèle devaient être appliqués et éventuellement adaptés à la boue d'épuration au cours de la présente étude.

Les paramètres déterminants du procédé ont été identifiés grâce à une variation systématique des conditions de réaction. Le résidu solide sec de la boue fraîche employée a d'abord été ajusté par adjonction d'eau à des valeurs comprises entre 1 et 17 pourcents. La boue ainsi obtenue a ensuite été oxydée en autoclave dans les conditions suivantes: valeur initiale du pH entre 0.7 et 6.9, température entre 453 et 493 K et pression partielle de l'oxygène entre 0.0 et 2.4 MPa.

Il est possible de suivre et d'expliquer la dégradation des constituants organiques de la boue sous l'effet combiné de la décomposition thermique, de l'hydrolyse et des réactions d'oxydation grâce aux paramètres globaux suivants: Carbone Organique Total (COT) et Demande Chimique en Oxygène (DCO). Le concept de degré d'oxydation moyen du carbone organique (MOC) est également utilisé pour décrire l'évolution de la réaction. La valeur du MOC est calculée à partir du COT et du DOC et permet la vérification de la cohérence de ces deux paramètres collectifs. Grâce à l'analyse par HPLC et GC/FID du filtrat et de la suspension traitée, 9 produits organiques de dégradation ont pu être déterminés quantitativement. L'acide acétique et l'acide succinique constituent les deux principaux produits intermédiaires stables. Les méthodes analytiques employées ont conduit à l'identification de jusqu'à 60 pourcent du carbone organique dissous dans la suspension. Environ deux tiers de l'azote initialement présent dans les protéines de la boue sont convertis en ammoniac.

Il est admis que les macromolécules solides de la boue sont d'abord converties en CO_2 et en produits solubles par des réactions de décarboxylation et d'hydrolyse. Une

hydrolyse et une oxydation des substances organiques s'ensuit en phase aqueuse et a pour conséquence la formation de produits stables. Les conditions déterminent le contenu

organique de l'effluent du procédé. La composition organique du filtrat de la suspension oxydée garantit sa bonne biodégradabilité, comme l'ont confirmé le test statique selon Zahn Wellens et la mesure du rapport SensorDCO / COD.

Aucune dégradation des PCDD et PCDF n'a été constatée dans la boue sous les conditions appliquées. Au contraire, une formation de ces substances indésirables par polymérisation des composés aromatiques chlorés a même été observée. L'élimination efficace de ces dibenzodioxines et -furanes se déroule uniquement pour des valeurs du pH maintenues constamment inférieures à 2. Les quantités d'AOX dans la boue fraîche ont toutefois été réduites de près de 90 pourcents et les concentrations dans le filtrat étaient négligeables.

Le résidu solide sec et la température d'oxydation sont des facteurs déterminants pour la conversion des composés organiques. La teneur organique de la matière sèche est également essentielle pour la mise en décharge de la boue traitée. Une boue résiduelle minéralisée avec un COT pour la matière sèche inférieur à 3 pourcents a été obtenue en traitant de la boue avec un résidu solide sec d'environ 10 pourcents durant 3 heures à 493 K. Après un traitement supplémentaire, il est possible d'atteindre les critères d'éluion très sévères de la législation Suisse sur les déchets et le solide peut ainsi être stocké sur une décharge pour matériaux résiduels. La valeur initiale du pH tout comme la pression partielle de l'oxygène n'ont d'influence que sur la répartition des produits dans le filtrat. Ceci a pour conséquence d'influencer la biodégradabilité de l'eau usée du procédé.

Il est possible de décrire la dégradation des composants organiques de la boue à l'aide d'un modèle cinétique global. Dans ce modèle la dépendance de la vitesse de réaction de la concentration est exprimée par une loi de puissance et la dépendance de la température par la loi d'Arrhenius. La formation de produits intermédiaires stables peut être simulée en séparant la matière organique en deux groupes de réactivités différentes.

Le traitement simultané du phénol et de la boue d'épuration a accéléré la dégradation du phénol et n'a en aucune manière modifié la réduction de la matière sèche organique de la boue. L'oxydation humide simultanée d'eaux usées et de boues d'épuration se révèle être une solution prometteuse pour le traitement combiné d'eaux usées chargées en matière organique et de boues par le même procédé.