

Diss. ETH Nr. 11063

Removal of Biorefractory Pollutants in Wastewater by Combined Ozonation- Biotreatment

Dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY (ETH)
ZURICH
for the degree of
Doctor of Technical Sciences

Presented by

Hermann Stockinger

Dipl.-Ing., Erzherzog-Johann-Universität Graz
born April 9, 1964
Citizen of Austria

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. J.R. Bourne, examiner
Prof. Dr. K. Hungerbühler, co-examiner
PD. Dr. E. Heinzle, co-examiner

Zürich 1995

Abstract

Treatment of synthetic wastewater containing various refractory model pollutants was studied using ozonation and biological mineralization. In the first series, mixtures of chlorinated and nitrated aromatic compounds (CNBs) were treated in batch ozonations as well as continuously by a combination of ozonation and biotreatment. In the second series, N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO) as an aliphatic model compound was treated in batch ozonations at different pH-values. The dependency of elimination rates and products on pH was investigated. This dependency was expected particularly from the radical chain reactions that are initiated by $\cdot\text{OH}$ -ions. In batch experiments with CNBs, no dependency of the degradation rate, but rather of the product spectrum on pH, was obtained. In these experiments, mass transfer was the limiting factor, whereas the reaction mechanism switched from the electrophilic molecular ozonolysis at low pH to oxidation by free radicals at high pH. In mixtures, slowly reacting dinitrobenzenes showed accelerated degradation. This could be explained partly by reaction - mass transfer phenomena of mixtures of pollutants and by the development of the radical chain reactions. The removal rate of NMMO was much more pH dependent, due to the impossibility of its ozonolysis.

Dechlorination and denitration of CNBs were obtained to about 100% at all pH-values. In ozonations of NMMO, nitrate was produced mainly at high pH-values. At low pH, nitrogen containing intermediate products probably were formed. Ozonation products of NMMO and CNBs mainly consisted of various organic acids and aldehydes. Oxygen uptake rate measurements with microorganisms proved the increase of the biodegradability of the wastewater after ozonation.

In continuous ozonation-biotreatment, removal of aromatic compounds below detection limits ($<0.5 \text{ mg l}^{-1}$) as well as dechlorination and denitration were achieved. The combination revealed lower ozone consumption than in batch experiments because of higher selectivity of the ozonation reactions.

The characteristic increase of dissolved ozone concentration when pollutants were degraded, was proposed both for use as control parameter for continuous treatment of wastewater, and for assessment of unknown wastewater to have a tool for the selection of the most adequate treatment technique. A cost estimation of the ozonation resulted in about 0.5 to 0.8 SFr/mol aromatics and 0.5 to 0.7 SFr/mol NMMO removed.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde der Abbau von verschiedenen refraktären Modellsubstanzen durch Ozonierung und biologischer Mineralisierung untersucht. Gemische von chlorierten und nitrierten Aromaten (CNBs) wurden batchweise bei verschiedenen pH-Werten ozoniert und kontinuierlich durch eine Kombination von Ozonierung und Biologie entfernt. Weiters wurde N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO), ein aliphatischer Stoff, bei diversem pH ozoniert. Die pH-Abhängigkeit der Abbauraten und der Produkte wurde untersucht. Diese wurde von der Radikalkettenreaktion, die durch $\cdot\text{OH}$ -Ionen initiiert wird, erwartet. In Batchozonierungen von CNBs konnte kein Einfluß des pH-Wertes auf die Abbaurate, jedoch auf das Produktespektrum festgestellt werden. In diesen Experimenten war der Stofftransport der limitierende Faktor. Die Reaktionen wechselten von der Ozonolyse bei tiefem pH zu Oxidation durch $\cdot\text{OH}$ -Radikale bei höherem pH-Wert. In Mischungen zeigten langsam reagierende Dinitrobenzole ein beschleunigtes Abbauverhalten. Dieses konnte einerseits durch Stofftransport-Reaktionsphänomene und andererseits durch die zeitliche Ausbildung der Kettenreaktion beschrieben werden. Die Abbaugeschwindigkeit von NMMO war, durch die Unmöglichkeit dessen Ozonolyse, viel stärker pH-abhängig.

Bei allen pH-Werten wurde Dechlorierung und Denitrierung der Aromaten zu ~100% erreicht. Ozonierung von NMMO führte zu Nitrat, was bei hohem pH akkumulierte, während bei tiefem pH wahrscheinlich auch stickstoffhaltige Zwischenprodukte gebildet wurden. Ozonierungsprodukte bestanden hauptsächlich aus organischen Säuren und aus Aldehyden. Durch Messungen von Sauerstoffaufnahmeleistungen von Mikroorganismen konnte eine Verbesserung der biologischen Abbaubarkeit durch Ozonierung nachgewiesen werden.

In kontinuierlich betriebenen Experimenten mit Ozonierung und biologischem Abbau konnte Elimination der Aromaten unter die Detektionsgrenze ($<0.5 \text{ mg l}^{-1}$), sowie Dechlorierung und Denitrierung erreicht werden. Durch die Kombination konnte der Ozonverbrauch gegenüber Batchversuchen gesenkt werden. Dies wurde durch eine höhere Selektivität erreicht.

Es wurde vorgeschlagen, den charakteristischen Anstieg der Ozonkonzentration in der Flüssigphase, wenn die Verunreinigungen abgebaut waren, als Regelparameter in kontinuierlicher Abwasserbehandlung und für die Bewertung des Abwassers für ein entsprechendes Reinigungsverfahren zu verwenden. Eine Kostenabschätzung erbrachte etwa 0.5 bis 0.8 SFr/mol Aromaten und 0.5 bis 0.7 SFr/mol NMMO, das entfernt wurde.