

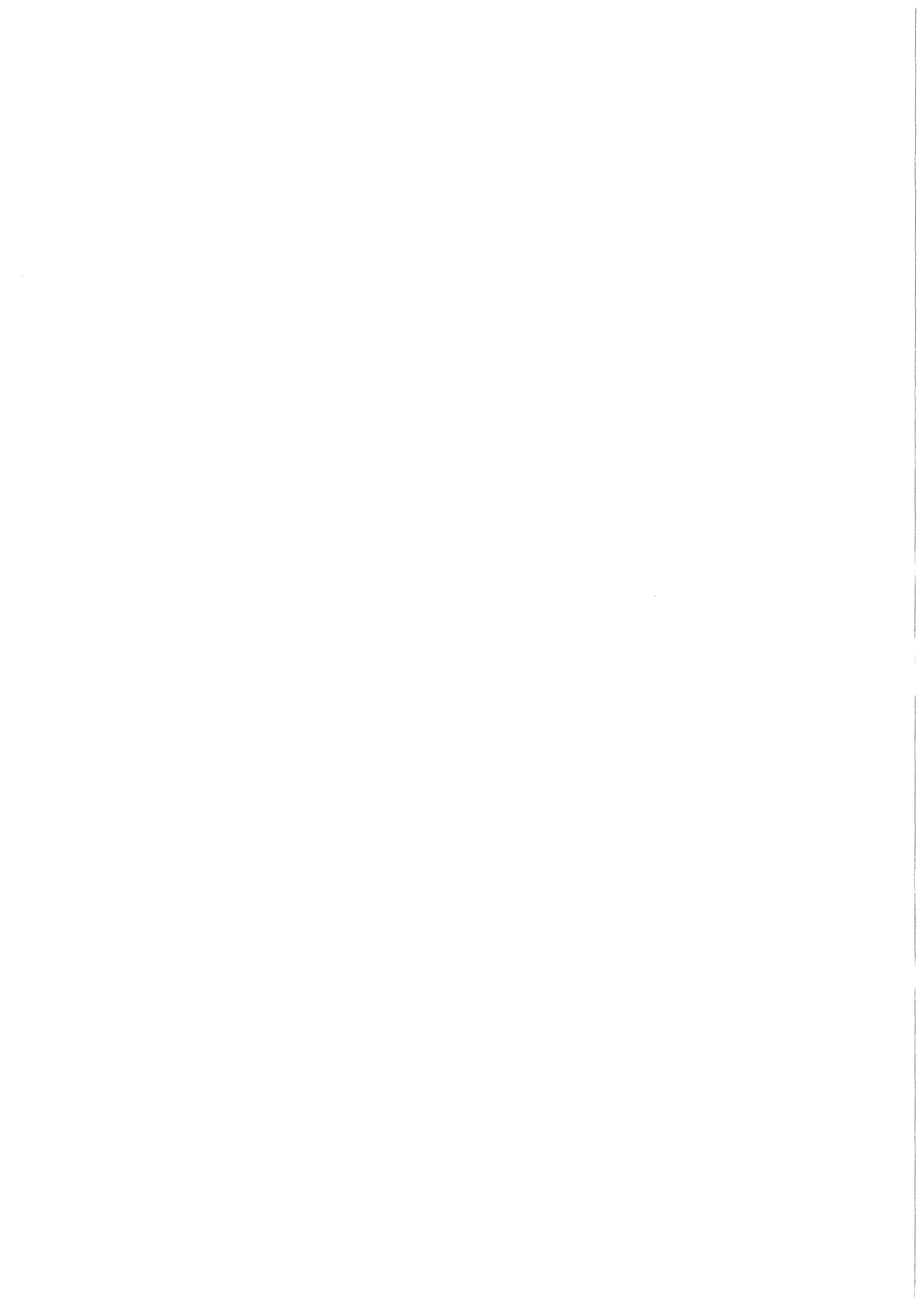


KfK 4030
Februar 1986

Chemisch-biologisch oxidative Behandlung von Sondermülldeponiesickerwasser

**E. Gilbert, F. Bauer
Institut für Radiochemie**

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

KfK 4030

Chemisch-biologisch oxidative Behandlung von
Sondermülldeponiesickerwasser

E. Gilbert, F. Bauer

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird ein neues Verfahrenskonzept für die Entsorgung eines Sondermüllsickerwassers beschrieben. Ziel war es, eine Behandlungsmethode zu entwickeln, mit der einmal die biologisch schwer abbaubaren bzw. toxischen Verbindungen eliminiert bzw. so weit umgewandelt werden, daß sie in einer anschließenden biologischen Stufe verarbeitet werden können.

In dem untersuchten Sickerwasser lagen neben biologisch gut verwertbaren Substanzen biologisch schwer abbaubare, darunter auch chlororganische Verbindungen vor. Zur Elimination der Schadstoffe und zur völligen Entsorgung des Sickerwassers wurde die Kombination chemische Oxidation mit anschließender biologischer Behandlung erprobt.

Das Verfahren basiert auf einer Feroxidation mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ bei $\text{pH} \approx 3$. Mit einer H_2O_2 -Dosis von 1 g H_2O_2 je g chemischem Sauerstoffbedarf (CSB) konnten 95% der phenolischen Funktionen sowie 80% der halogenorganischen Verbindungen entfernt werden. Der gleiche Eliminationsgrad konnte bei gleicher organischer Gesamtbelastung (CSB = 10 800 mg/l) und gleicher H_2O_2 -Dosis ($\text{H}_2\text{O}_2 : \text{CSB} = 1 : 1$ g/g) auch bei schwankender Phenolkonzentration (1 - 6 mmol/l) erreicht werden.

Die biologischen Abbautests der oxidierten Lösungen wurden in einer kontinuierlich betriebenen Laborbelebtschlammanlage sowie in einem Sequencing Batch Reaktor vorgenommen.

Insgesamt wurden durch die Kombination chemische und biologische Behandlung der DOC-Wert des Sickerwassers um 95%, der CSB-Wert um 96%, die phenolischen Funktionen um 100% und die chlororganischen Verbindungen um 92% gesenkt.

Chemical-biological oxidative treatment of leachate of special

solid waste disposal.

Abstract

A new process for the treatment of leachate from disposal sites is presented. In the leachate besides biodegradable products nonbiodegradable compounds especially chlorine containing organic compounds are found. To eliminate the pollutants the combined treatment chemical and biological oxidation was tested.

The process is based on the preoxidation with H_2O_2/Fe^{2+} in a batch reactor or in a continuous flow reactor at $pH \approx 3$. 1g H_2O_2 per g COD are needed to eliminate 95% of the phenolic functions as well as 80% of the halogenated organic compounds.

In presence of an organic load of 10 800 mg/l COD and an H_2O_2 dosage of 1g H_2O_2 per g COD various concentrations of phenol (1 - 6 mmole/l) could be decreased to 10% of the initial value. The biodegradability of the oxidation products was tested in a laboratory activated sludge treatment plant and in a sequencing batch reactor.

A 95% elimination of the initial DOC-value is achieved by DOC-reduction of 26% by chemical oxidation and 69% by biological oxidation, 96% COD elimination is achieved by chemical oxidation (41%) and by biological oxidation (55%), 100% decreasing of phenol is achieved by chemical oxidation (95%) and by biological treatment (5%) and a 92% elimination of halogenated organic compounds is achieved by chemical oxidation (80%) and by biological treatment (12%).

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Eigenschaften des Sondermülldeponiesickerwassers	2
3. Chemisch oxidative Behandlung mit H_2O_2/Fe^{2+}	7
3.1 Oxidationsversuche im 1 l Becherglasmaßstab	7
3.2 Oxidation von Sickerwasser nach Zusatz von 2,4-Dichlorphenol	13
3.3 Elimination von halogenorganischen Verbindungen	16
3.4 Biologische Abbaubarkeit der oxidierten Inhaltsstoffe	18
3.5 Organische Belastung des Eisenoxidhydrates	19
3.6 Oxidationsversuche im 50 l Maßstab und konti- nuierliche Oxidation des Sickerwassers	20
4. Biologische Behandlung des oxidierten Sickerwassers	21
4.1 Einsatz einer kontinuierlich betriebenen Labor- belebtschlammanlage	21
4.2 Biologische Behandlung in einem Sequencing Batch Reaktor	26
5. Schlußbetrachtung	29
6. Anhang, Experimentelles	31
7. Literaturverzeichnis	32

1. Einleitung

Da die in Deponien abgelagerten Stoffe von Niederschlag durchflossen werden, kommt es zur Bildung von Sickerwässern, die je nach Löslichkeitsgrad der abgelagerten Materialien und ihrer Umsetzungsprodukte im Deponiekörper mit anorganischen und organischen Verbindungen zum Teil stark belastet sein können. Zum Schutz des Grundwassers müssen diese Wässer gesondert erfaßt und vor der Einleitung in einen Vorfluter behandelt werden. Die anfallenden Sickerwassermengen wurden bisher nur für Hausmülldeponien veröffentlicht. Sie liegen je nach Deponieart zwischen 0,2 und 6 m³/ha · d /1/. Bei einer durchschnittlichen Niederschlagsmenge von 800 mm werden bei hochverdichteten Deponien 15 - 25 % und bei locker verdichteten Deponien 25 - 50 % des Niederschlages als Sickerwasser wiedergefunden /2/. Während man bei verschiedenen Hausmülldeponien ein ziemlich einheitlich zusammengesetztes typisches Abwasser findet, dessen Gehalt an organischen Substanzen, ausgedrückt durch den CSB-Wert, sich durch biologische Behandlung bis zu über 90 % reduzieren läßt /3/, können die Sickerwässer von Sonderabfalldeponien extrem unterschiedlich ausfallen, da in den einzelnen Sondermülldeponien zum Teil nur ganz spezifische Abfälle aufgenommen wurden. Die Behandlung dieser Sondermülldeponiesickerwässer stellen ein noch weitgehend ungelöstes Problem dar.

In dieser Arbeit soll gezeigt werden, inwieweit die persistenten Schadstoffe eines Sondermülldeponiesickerwassers mit Hilfe der Kombination chemisch - biologische Behandlung eliminiert werden können, so daß das gesamte Abwasser nach Behandlung gefahrlos in einen Vorfluter eingeleitet werden kann. Als chemischer Behandlungsschritt wird die Oxidation mit H₂O₂/Fe²⁺ (Fentons Reagenz) eingesetzt, dessen Wirksamkeit schon bei der Behandlung von Industrieabwässern demonstriert wurde /4/.

2. Eigenschaften des Sondermülldeponiesickerwassers

In der jetzt verfüllten und abgedeckten Sondermülldeponie fallen täglich 30 - 50 m³ Sickerwasser an. Dieses stark nach chlorierten Phenolen riechende braune Wasser wird zur Zeit in einen Sammel-tank gepumpt, aus dem für diese Untersuchungen zwischen September 1984 und Juni 1985 Proben (jeweils 250 l) entnommen wurden. Vom Deponiebetreiber wurden folgende Analysendaten (Mittelwerte) geliefert : NH₃ = 5-600 mg/l, Cl⁻ = 100 g/l, Salze = 16 %, Tetra- und Trichlorethylen = 2-10 mg/l und Chloroform = 1 mg/l.

Von den jeweils in 50 l Polyethylenfässern angelieferten Proben wurden die Summenparameter DOC,CSB,AOX (absorbierbare organische Halogenverbindungen), die Summe der Phenole nach der Antipyrinmethode sowie von Probe I die wasserdampfflüchtigen Anteile bestimmt (Tabelle 1). Die DOC-Werte lagen im Untersuchungszeitraum zwischen 3100 und 5000 mg/l, die CSB-Werte zwischen 10800 und 15000 mg/l, die AOX-Werte zwischen 48 und 132 mg/l. Die wasserdampfflüchtigen Anteile lagen nach Desillation des original Sickerwassers (pH 7) bei 20 % bezogen auf den organischen C-Gehalt und bei pH 3 bei 32 %.

Tabelle 1: Summenparameter der Sickerwasserproben.

Probenahme	DOC mg/l	CSB mg/l	Phenole (Antipyrin) mmol/l	AOX mg/l
26.9.84 I	3540	10750	1,3	132
12.12.84 II	4800	14020	7,0	--
5. 2.85 III	4200	12000	--	--
17. 4.85 IV	3100	10800	1,2	87
25. 6.85 V	5000	15000	0,9	48

Zur Identifizierung von gaschromatographierbaren Verbindungen wurden Dichlormethanextrakte hergestellt. Mit Hilfe der Kombination Gaschromatographie - Massenspektrometrie wurden im Institut für Heiße Chemie (Stieglitz) in der Abwasserprobe I die folgenden Verbindungen identifiziert : Nitroanilin, Chloranilin, Trimethyl -2 - cyclohexan , Kresol, Phenol, Anilin, Cyclohexanol und als Hauptkomponente 2,4 - Dichlorphenol (Abbildung 1)

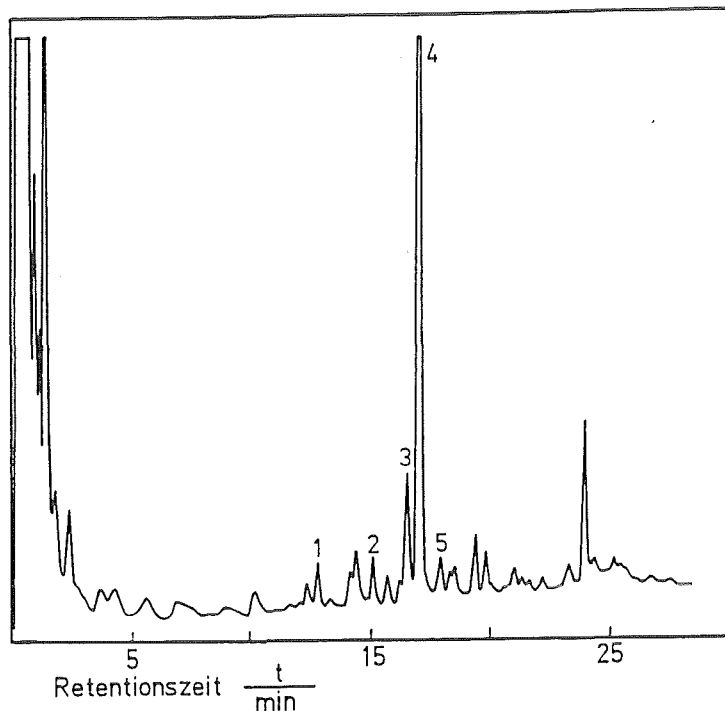
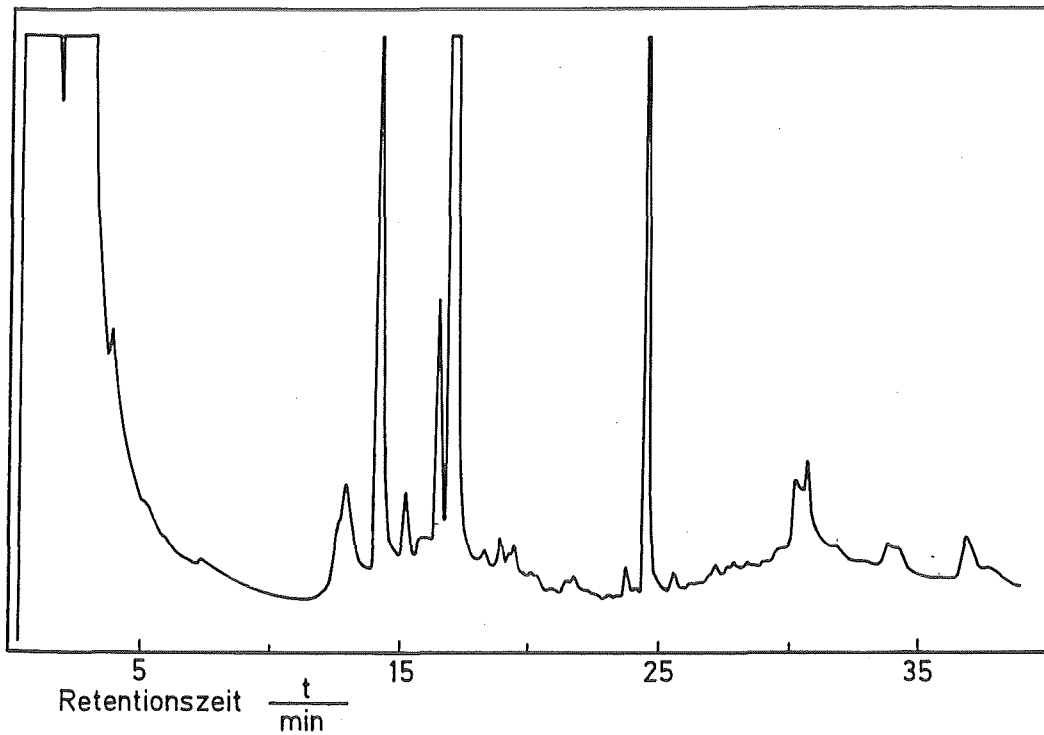
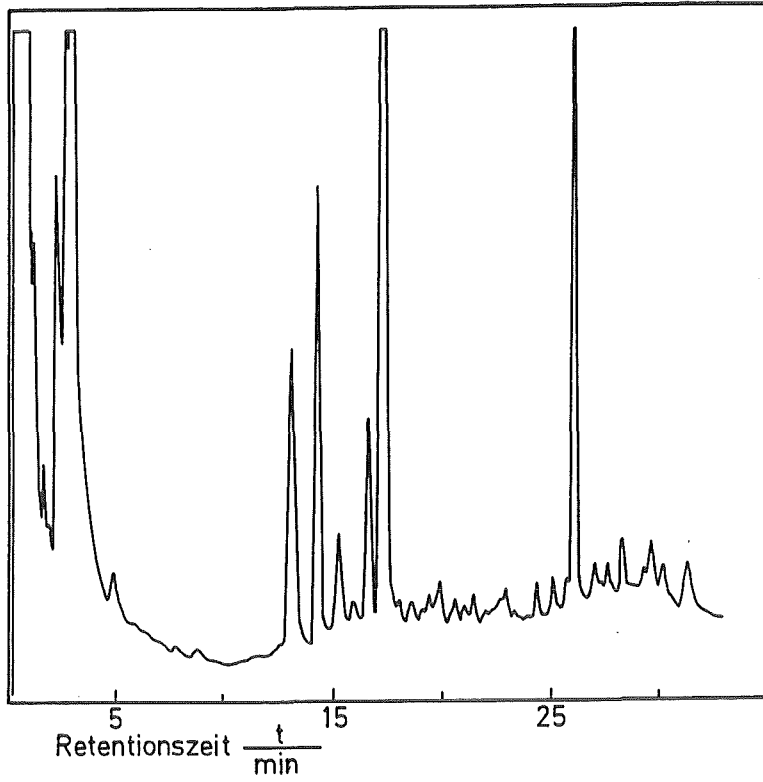


Abbildung 1. Gaschromatogramm des CH_2Cl_2 - Extraktes von Sickerwasserprobe I. 1 = Anilin, 2 = Phenol, 3 = o-Kresol 4 = 2,4-Dichlorphenol, 5 = o-Nitroanilin.

Auch aus den Gaschromatogrammen der Sickerwasserproben IV und V ist zu entnehmen, daß an den mit CH_2Cl_2 extrahierbaren Verbindungen das Dichlorphenol die Hauptkomponente darstellt (Abbildungen 2 und 3). Aus den Chromatogrammen wird zwar ersichtlich, daß sich die Zusammensetzung der Sickerwasserproben ähnelt, aber daß je nach Probenahmezeit sich quantitative Unterschiede ergeben können, wie auch aus den Werten der Summenparameter (Tabelle 1) hervorgeht.



Abbildungen 2 und 3 : Gaschromatogramme des CH_2Cl_2 - Extraktes von Sickerwasserproben IV und V

Die quantitative gaschromatographische Bestimmung des Dichlorphenols ergab für Sickerwasser II einen Gehalt von 348 mg/l, für Sickerwasserprobe IV 83 mg/l und für Sickerwasserprobe V 59 mg/l. Diese stark schwankenden Werte korrelieren sehr gut mit den AOX-Werten (Tabelle 1) und zeigen, daß, je nach Witterungsverhältnissen, unterschiedlich konzentrierte Sickerwässer zu erwarten sind.

Zur Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit der Inhaltsstoffe mußte aufgrund des hohen Salzgehaltes das Sickerwasser auf das 10-fache verdünnt werden.

Nach dem BSB₅ - Test sind 60 - 70 % der Inhaltsstoffe biologisch abbaubar (Tabelle 2). Durch Verlängerung der Reaktionszeit auf 11 Tage erhöht sich der Quotient BSB/CSB von 0,47 auf 0,57, während nun eine weitere Verlängerung des BSB - Testes nur noch eine geringfügige Verbesserung bewirkt (Tabelle 2). Man kann also davon ausgehen, daß bis zu 20 % der Inhaltsstoffe biologisch schwer abbaubar sind.

Tabelle 2 : Biologische Abbaubarkeit der Sickerwasserinhaltsstoffe

Probenahme	BSB ₅ mg/l	BSB ₁₁ mg/l	BSB ₁₄ mg/l	$\frac{BSB_5}{CSB}$	$\frac{BSB_{11}}{CSB}$	$\frac{BSB_{14}}{CSB}$
26. 9. 84 I	5000	6070	6300	0,47	0,56	0,59
12. 12. 84 II	6780	7650		0,48	0,55	
5. 2. 85 III	6080			0,51		
17. 4. 85 IV	4500			0,42		
25. 6. 85 V	6850			0,46		

Der phenolartige Geruch ist auch nach dem BSB - Test noch wahrnehmbar. Die Konzentrationen der nach der Antipyrinmethode gemessenen phenolischen Funktionen, die bis auf Probe II bei 1 mmol/l lagen (Tabelle 1), wurden durch die biologische Behandlung um 30 % reduziert.

Das Gaschromatogramm des CH_2Cl_2 -Extraktes der biologisch behandelten Sickerwasserprobe IV zeigt gegenüber dem des unbehandelten Sickerwassers (Abbildung 2) im wesentlichen nur noch 3 ausgeprägte Peaks. Dies zeigt ebenfalls, daß ein Teil der phenolischen Verbindungen durch biologische Behandlung eliminiert werden können. Der Peak des 2,4 Dichlorphenols ist allerdings nach wie vor noch vorhanden (Abbildung 4). Dies erklärt auch die niedrige Abnahme des AOX-Wertes (15 %) nach dem BSB_5 - Test.

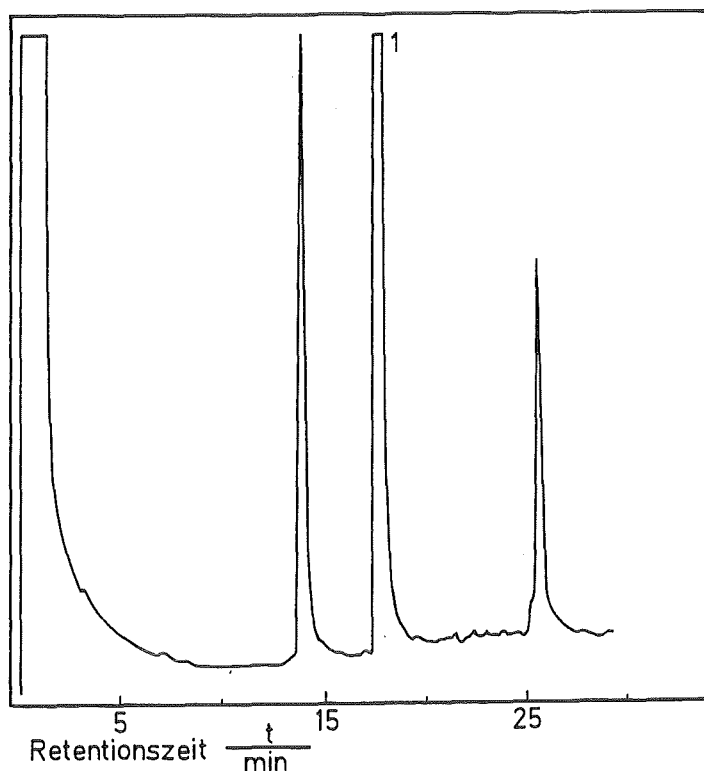


Abbildung 4 : Gaschromatogramm des CH_2Cl_2 -Extraktes der biologisch behandelten Sickerwasserprobe IV.
1 = 2,4 Dichlorphenol

Auch das Belüften einer Sickerwasserprobe IV (30 min mit Pressluft) mit anschließender Sedimentation der Schwebstoffe ergab keine Konzentrationsabnahme der phenolischen Funktionen.

Nach diesen Ergebnissen lassen sich die folgenden Überlegungen zur Elimination der refraktären Schadstoffe anstellen. Einmal die primär biologische Behandlung in einer eigens für das spezielle Sickerwasser konzipierten biologischen Kläranlage mit anschließender Weiterbehandlung zur Beseitigung der biologisch schwer abbaubaren Schadstoffe. In diesem Fall müßte noch die Frage geklärt werden, inwieweit sich Schadstoffe im Schlamm anreichern können, der bei entsprechender Belastung wieder als Sondermüll zu behandeln wäre. Eine zweite Möglichkeit ist eine Vorbehandlung des original Sickerwassers zur Umwandlung der refraktären Substanzen mit anschließender biologischer Reinigung. Das zweite Verfahren hätte den Vorteil, daß das vorbehandelte Sickerwasser zusammen mit kommunalem Abwasser in einer Kläranlage behandelt werden könnte, da keine zusätzlichen Maßnahmen nach der biologischen Behandlung notwendig werden würden. In den nachfolgenden Ausführungen wird gezeigt, in welchem Ausmaß eine Reduzierung der refraktären Inhaltstoffe durch eine chemisch oxidative Behandlung mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ möglich ist. Als Leitparameter wurden nach den Vorversuchen mit original Sickerwasser die Bestimmung der phenolischen Funktionen sowie die AOX-Werte ausgewählt.

3. Chemisch oxidative Behandlung mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$

3.1. Oxidationsversuche im 1 l Becherglasmaßstab

Wie bereits beschrieben /5/ ist eine optimale Ausnutzung des H_2O_2 nur im sauren Medium (pH 3 - 4) und in Gegenwart von Fe^{2+} - bzw. Fe^{3+} - Ionen zu erzielen. Dies wurde auch am Beispiel von Industrieabwasser demonstriert /4/. Inwieweit dies für das vorliegende Sickerwasser zutrifft, wurde an Hand von Vorversuchen geklärt.

Zur Beurteilung der Geschwindigkeit der Oxidationsreaktionen wurde zuerst die Geschwindigkeit der H_2O_2 - Abreaktion verfolgt.

Sickerwasserprobe I wurde mit 8 g FeSO_4 pro Liter versetzt auf pH 3, 4 und 7 eingestellt und mit einer H_2O_2 - Menge, die dem Verhältnis $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{CSB}_0 = 1 : 1$ entsprach, behandelt.

Aus Abbildung 5 ist zu entnehmen, daß bei pH 3 schon nach 2 Stunden das zugesetzte H_2O_2 nahezu verbraucht war, während bei pH 4 eine Verlangsamung der Oxidationsreaktion eintrat.

Bei pH 7 dagegen sind selbst nach 4 Stunden nur 10 % des H_2O_2 umgesetzt.

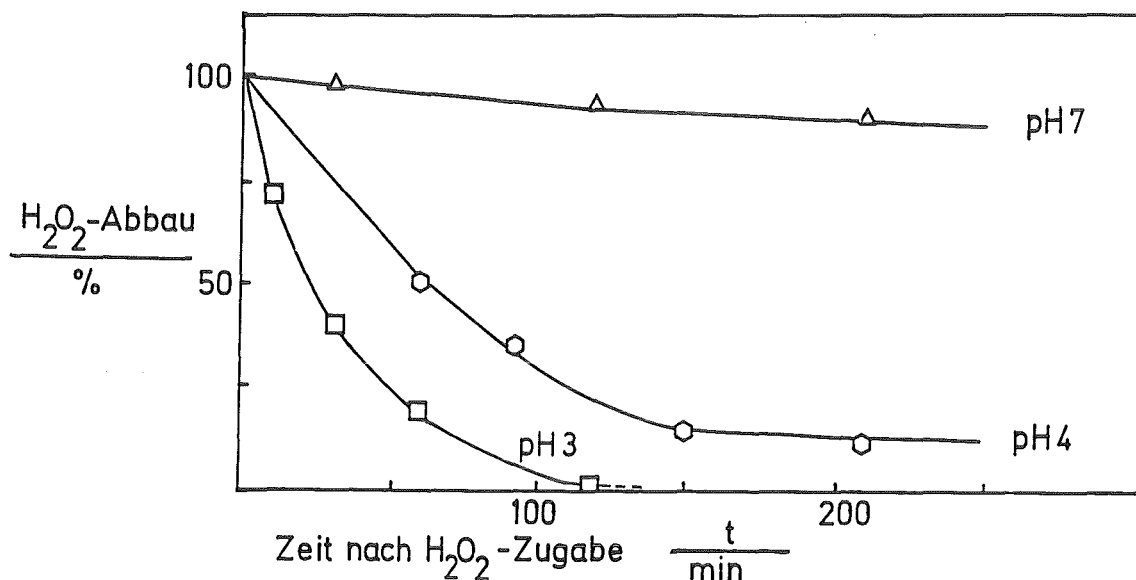


Abbildung 5 : H_2O_2 - Abbau in der Sickerwasserprobe I in Abhängigkeit vom Ausgangs- pH-Wert, H_2O_2 - Dosis : $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{CSB}_0 = 1 : 1$ g/g, FeSO_4 - Zusatz : 8 g/l

Die Notwendigkeit der Gegenwart von Eisenionen sollen die Ergebnisse der folgenden Versuche verdeutlichen. Wird die Eisenionenkonzentration bei dem vorangegangenen Versuch bei pH 3 nur um 25 % reduziert, verlängert sich die Reaktionsdauer bis zur 100 %igen H_2O_2 - Elimination um das 4-fache (Abbildung 6).

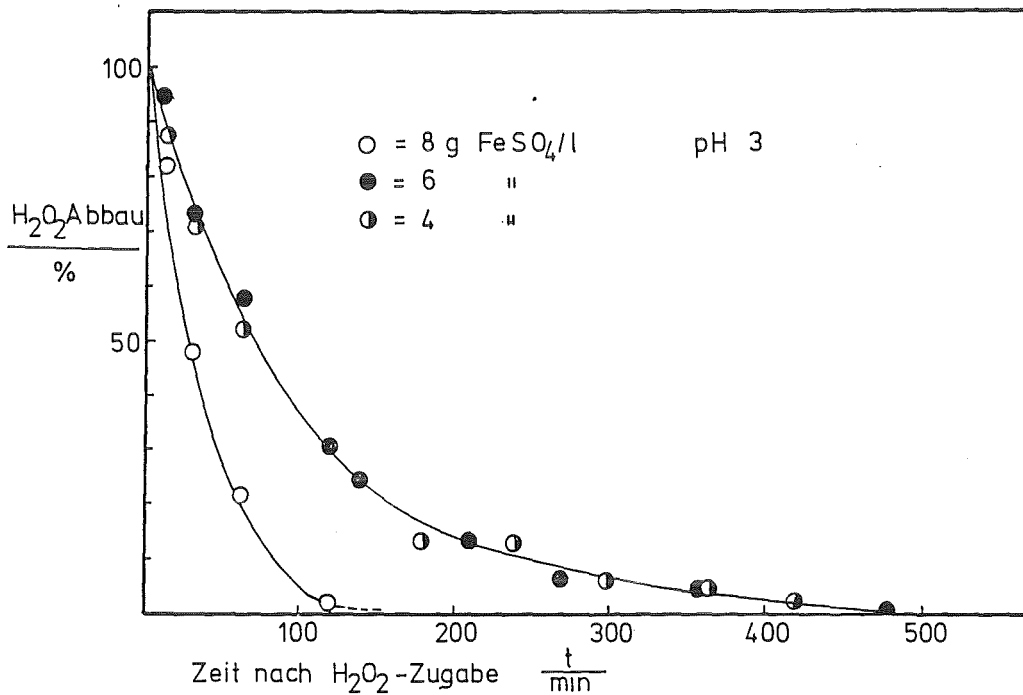


Abbildung 6 : H₂O₂ - Abbau (Dosis H₂O₂ : CSB = 1 : 1 g/g)
in der Sickerwasserprobe I bei pH 3 in Ab-
hängigkeit von der Fe²⁺ - Ionenkonzentration.

Bei Ausgangs-pH-Wert 4 bewirkt die Reduktion der ursprünglichen Eisenionenkonzentration um 50 % eine 9-fache Verlängerung der Reaktionsdauer (Abbildung 7). Ohne Eisensalzzugabe wurde je nach H₂O₂ - Dosierung (Dosis H₂O₂ : CSB = 0,05 : 1 - 2 : 1 g/g) bei pH 3 eine 90 %ige Elimination erst nach 3 - 10 Tagen erreicht.

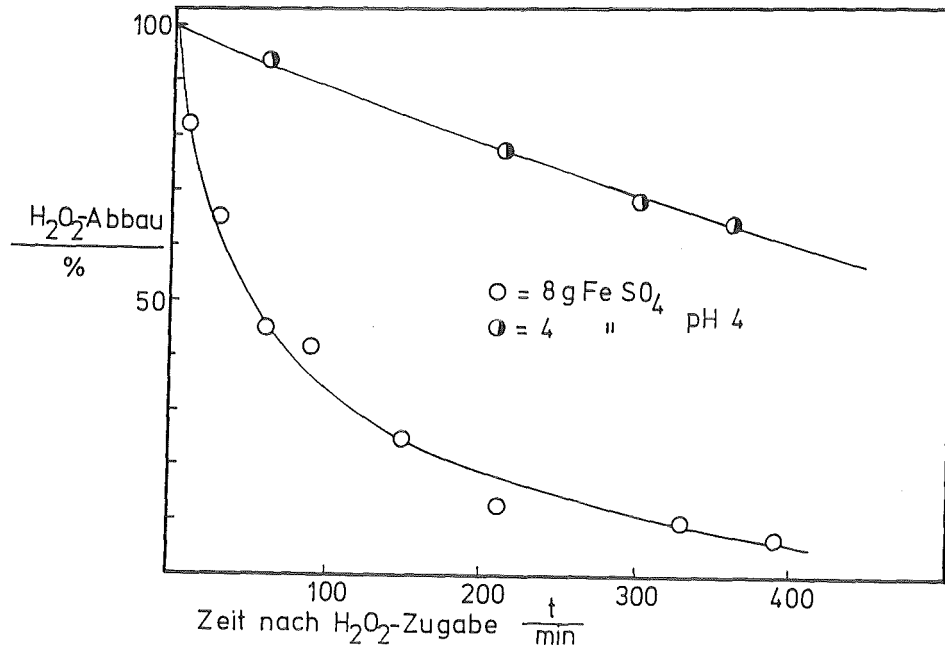


Abbildung 7 : H₂O₂ - Abbau (Dosis H₂O₂ : CSB 1 : 1 g/g) in der Sickerwasserprobe I bei pH 4 in Abhängigkeit von der Fe²⁺ -ionenkonzentration.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden für die folgenden Oxidationsversuche ein Ausgangs-pH- Wert von 3 sowie eine Fe²⁺-ionenkonzentration, die dem molaren Verhältnis H₂O₂ : Fe²⁺ = 10 : 1 entspricht, gewählt.

Ziel der folgenden Versuche im 1 l - Becherglasmaßstab war die Ermittlung der H₂O₂ - Dosis mit der gerade die Phenole sowie die halogenorganischen Verbindungen weitestgehend eliminiert werden können. Die Geschwindigkeit der Oxidationsreaktion wurde durch Messung der H₂O₂ -Konzentration in Abhängigkeit von der Zeit nach H₂O₂ - Zugabe verfolgt. Als schnell zu messender Leitparameter der refraktären Schadstoffe wurde die Konzentration der phenolischen Funktionen gewählt.

Die Sickerwasserprobe IV wurde mit 0,1 - 1 g H_2O_2 pro g Ausgangs - CSB - Wert behandelt. Aus Abbildung 8 ist zu entnehmen, daß bei niedriger H_2O_2 - Dosis (H_2O_2 : CSB = 0,1 : 1 g/g) der H_2O_2 - Abbau und somit die Oxidationsreaktion sehr langsam verläuft. Dies kann zum Teil darauf zurückzuführen sein, daß das im Verhältnis zur H_2O_2 - Menge zugesetzte $FeSO_4$ (H_2O_2 : Fe^{2+} = 10 : 1 mol/mol) durch die Inhaltsstoffe komplex gebunden wird und somit für die katalytische Oxidationsreaktion nicht mehr zur Verfügung steht. Eine 100 %ige H_2O_2 - Elimination innerhalb von vier Stunden wurde erst bei einer Dosis von H_2O_2 : CSB von 1 : 1 erreicht (Abbildung 8).

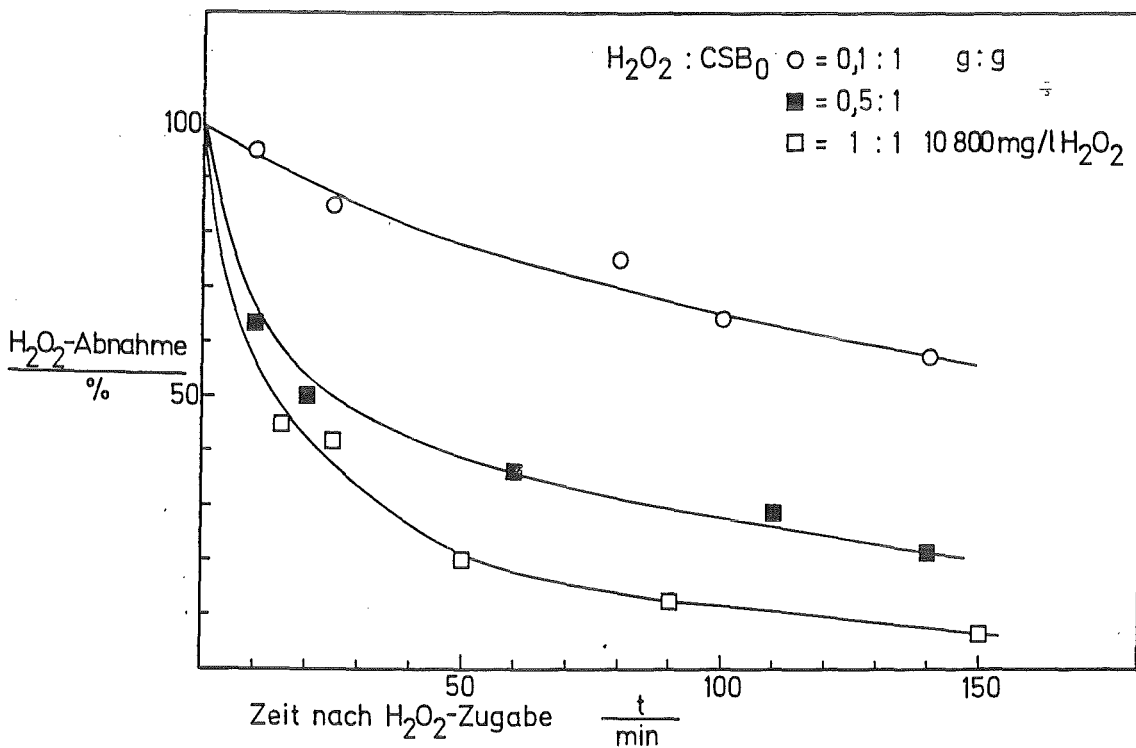


Abbildung 8 : Oxidation von Sickerwasserprobe IV H_2O_2 - Abbau in Abhängigkeit von der H_2O_2 - Dosis, H_2O_2 : Fe^{2+} = 10 : 1 mol/mol.

Vergleicht man parallel zum H_2O_2 - Verbrauch die Phenolabnahme in Abhängigkeit von der H_2O_2 - Dosis (Abbildung 9), so wird unter gleichen Bedingungen eine 95 %ige Phenolelimination nur mit einer Dosis H_2O_2 : CSB von 1 : 1 erreicht. Bei einer Dosis H_2O_2 : CSB von 0,1 : 1 wird selbst nach 100 % H_2O_2 - Verbrauch noch eine Restphenolkonzentration von 0,5 mmol/l gemessen.

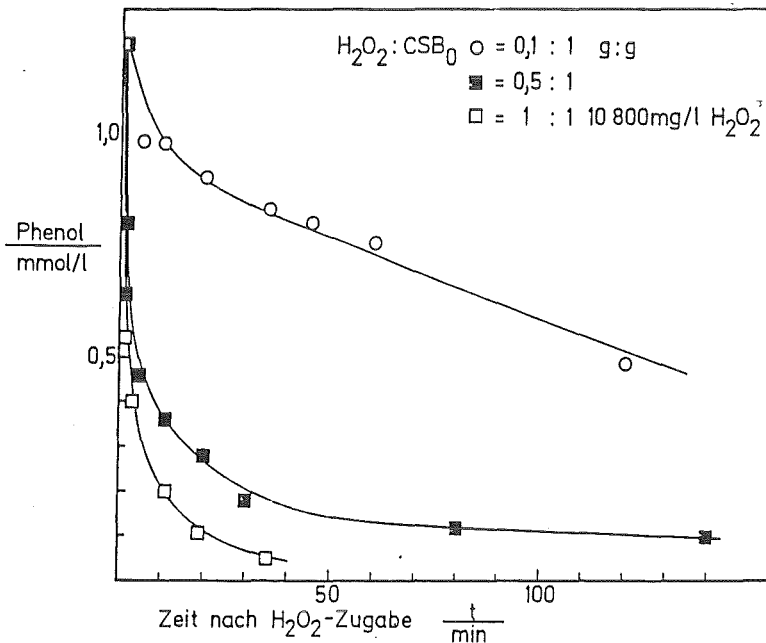


Abbildung 9 : Oxidation von Sickerwasserprobe IV, Phenolabbau in Abhängigkeit von der H_2O_2 - Dosis, H_2O_2 : Fe^{2+} = 10 : 1 mol/mol.

Eine Verbesserung der Phenoleliminationsrate bei niedriger H_2O_2 - Dosierung könnte theoretisch durch eine Erhöhung der Fe^{2+} - Ionenkonzentration erreicht werden. Im folgenden Versuch wurde bei gleicher H_2O_2 - Dosis H_2O_2 :CSB von 0,1 : 1 das H_2O_2 : Fe^{2+} - Verhältnis von 10 : 1 bis 1 : 1 variiert. Wie Abbildung 10 zeigt, steigt zwar zu Beginn die Geschwindigkeit des H_2O_2 -Abbaus sowie die der Phenoloxidation. Betrachtet man aber den Phenolabbau nach 100 % H_2O_2 - Verbrauch, so wird mit Zunahme der Fe^{2+} - Ionenkonzentration immer weniger Phenol eliminiert (Abbildung 10).

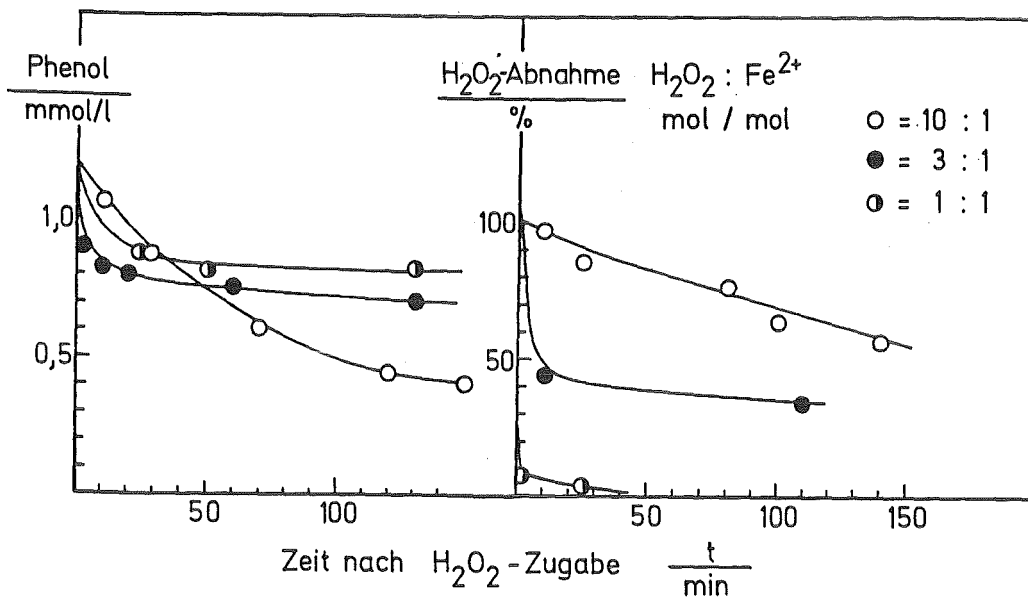


Abbildung 10 : Oxidation von Sickerwasserprobe IV, H_2O_2 - und Phenolabbau in Abhängigkeit von der Fe^{2+} -Ionenkonzentration bei einer H_2O_2 -Dosis von $H_2O_2 : CSB_0 = 0,1 : 1$.

3.2 Oxidation von Sickerwasser nach Zusatz von 2,4-Dichlorphenol

Bei einer H_2O_2 - Dosis, $H_2O_2 : CSB = 1 : 1$, stehen pro Liter Sickerwasser mit einer organischen Belastung, ausgedrückt durch den CSB-Wert (10800 mg/l), an aktivem Sauerstoff 5080 mg/l zur Verfügung. Bei einer Gleichverteilung dieses Sauerstoffs auf die Inhaltsstoffe stehen den Phenolen (für diese Betrachtung wird das Phenolmolekül angenommen), die $1/40$ des CSB-Wertes ausmachen, 130 mg aktiver Sauerstoff zur Verfügung. Dies entspricht einer H_2O_2 - Dosis von etwa $H_2O_2 : CSB_{Phenol} = 1 : 1$. Diese Dosis ist oft schon ausreichend, um biologisch schwer abbaubare Verbindungen in biologisch abbaubares Material umzuwandeln /4/. Bei gleichen Abbauraten für alle Inhaltsstoffe müßte die Geschwindigkeit der Phenoloxidation ähnlich der des H_2O_2 - Abbaus verlaufen. Wie aus Abbildungen 8 und 9 hervorgeht, sind aber bereits nach 50 % H_2O_2 - Abbau 90 % der Phenole eliminiert, was für eine schnellere Abreaktion dieser Verbindungs-klasse gegenüber weiteren Inhaltsstoffen in diesem System spricht.

Dies bedeutet, daß bei schwankenden Phenolkonzentrationen die H_2O_2 - Dosis konstant gehalten werden kann. In welchen Grenzen dies möglich ist, sollen die Ergebnisse der folgenden Versuche aufzeigen.

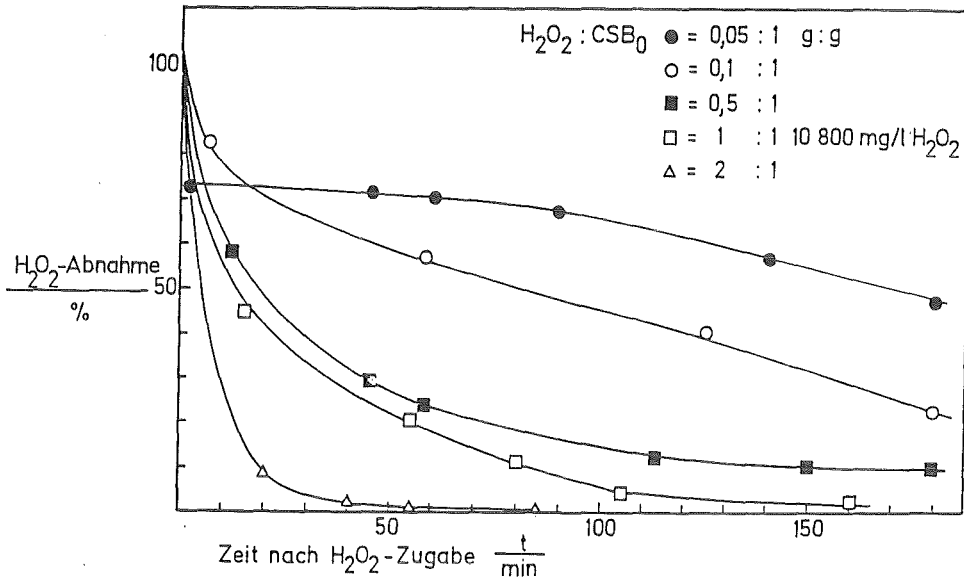


Abbildung 11 : Oxidation von Sickerwasserprobe IV angereichert mit 200 mg/l Dichlorphenol, H_2O_2 - Abbau in Abhängigkeit von der H_2O_2 - Dosis

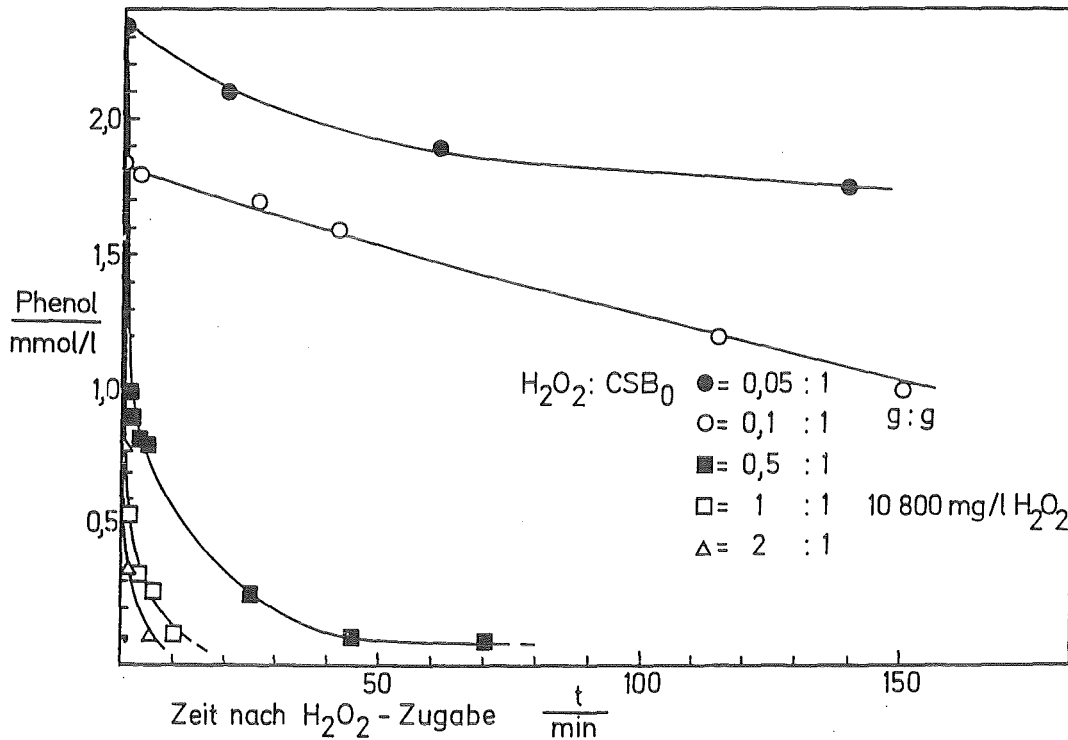


Abbildung 12 : Oxidation von Sickerwasserprobe IV angereichert mit 200 mg/l Dichlorphenol. Phenolabbau in Abhängigkeit von der H_2O_2 - Dosis.

In Sickerwasserprobe IV wurden 200 mg/l 2,4-Dichlorphenol zugesetzt. Wie aus Abbildungen 11 und 12 zu entnehmen ist, werden bei gleicher H_2O_2 -Dosis wie beim originalen Sickerwasser IV 95 % der phenolischen Funktionen abgebaut. Selbst nach einem Zusatz von 664 mg/l Dichlorphenol wird mit einer H_2O_2 -Dosis H_2O_2 :CSB von 1 : 1 g/g noch ein Phenolabbau (Antipyrin) von 6,2 auf 0,3 mmol/l erreicht (Abbildung 13).

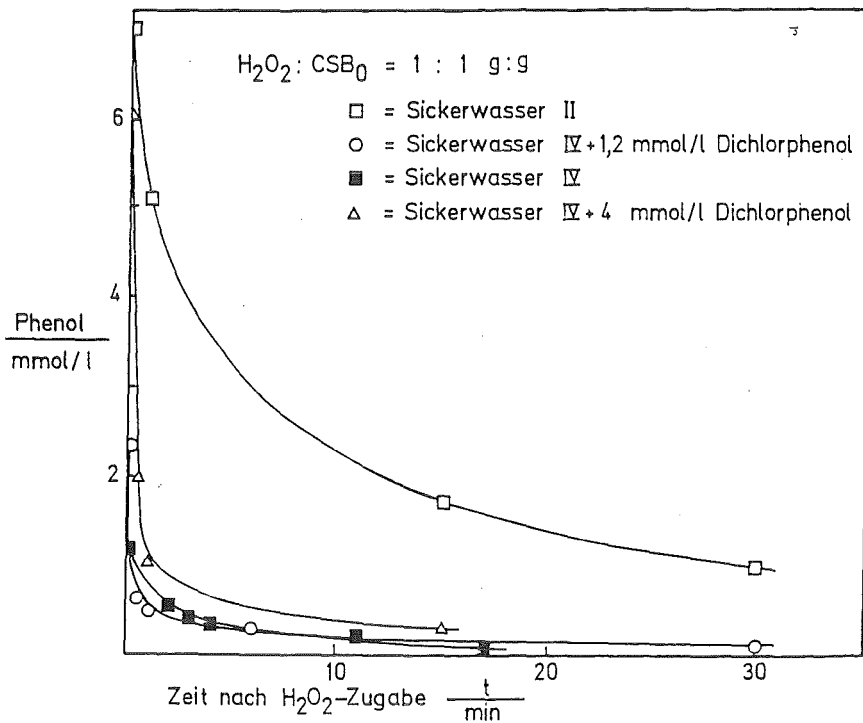


Abbildung 13: Elimination von Phenol in Sickerwasserprobe IV in Abhängigkeit von der Ausgangsphenolkonzentration bei einer H_2O_2 -Dosis H_2O_2 : CSB von 1 : 1 g/g.

Eine über 90 %ige Phenoeliminatio bei Phenolgehalten über 7 mmol/l wie bei Sickerwasserprobe II wird allerdings erst möglich bei Erhöhung der H_2O_2 -Dosis (Abbildung 14).

Die Sickerwasserprobe II mit ihren extrem hohen Phenolgehalten blieb während des Untersuchungszeitraumes eine Ausnahme. Man kann davon ausgehen, daß eine H_2O_2 -Dosis H_2O_2 : CSB von 1 : 1 auch bei schwankenden Phenolgehalten ausreicht, diese um über 90 % zu senken.

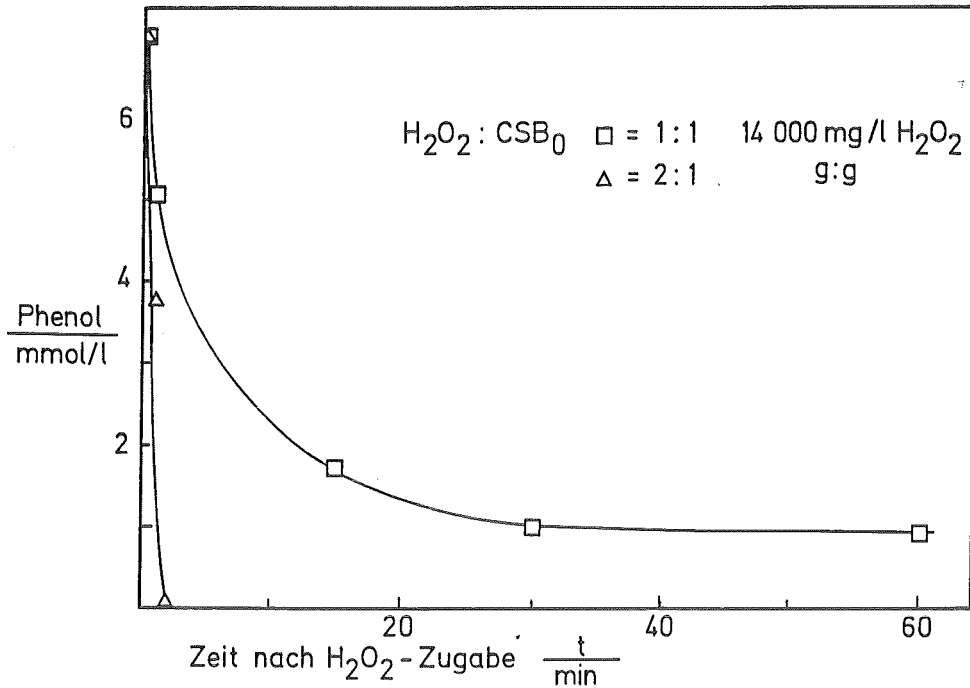


Abbildung 14: Elimination von Phenol in der Sickerwasserprobe II in Abhängigkeit von der H_2O_2 -Dosis.

3.3 Elimination von halogenorganischen Verbindungen

Auch die Gaschromatogramme der CH_2Cl_2 - Extrakte von oxidierten Sickerwasserproben zeigen, daß die extrahierbaren Verbindungen zu über 90 % oxidiert werden können (Abbildung 15).

Neben dem Phenolgehalt wurde als wichtiger Leitparameter der AOX - Wert verfolgt. In der Sickerwasserprobe IV mit 87 mg/l wurden nach der Oxidation mit $H_2O_2 : CSB = 1 : 1$ noch 17 mg/l halogenorganische Verbindungen nachgewiesen.

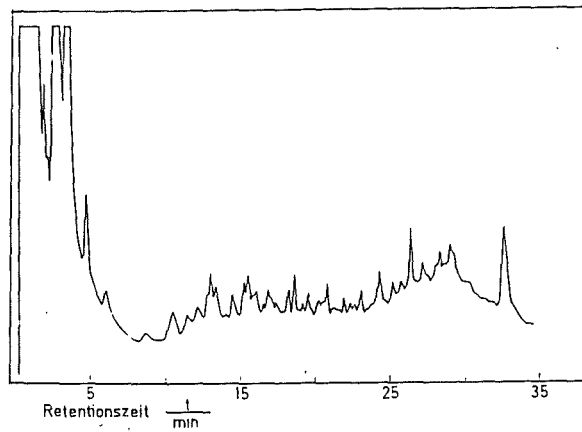
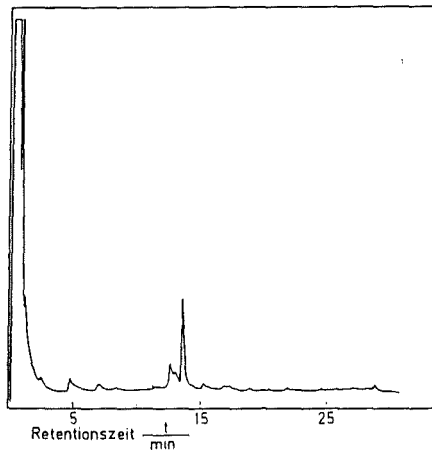
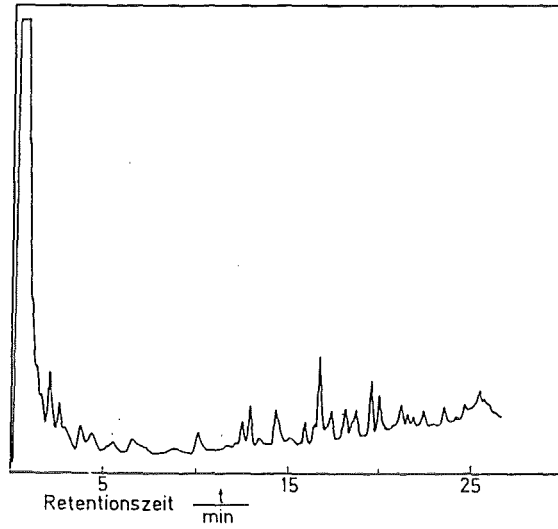


Abbildung 15: Gaschromatogramme der CH_2Cl_2 - Extrakte von oxidierten Sickerwasserproben II, IV und V,
 H_2O_2 - Dosis : H_2O_2 : CSB = 1 : 1

3.4 Biologische Abbaubarkeit der oxidierten Inhaltsstoffe

Da die oxidierten Lösungen biologisch geklärt werden sollen, wurde in einem Vortest die biologische Abbaubarkeit der Inhaltsstoffe in Abhängigkeit von der H_2O_2 - Dosis respirometrisch im Sapromat (Fa. Voith) verfolgt. Aus Tabelle 3 ist zu entnehmen, daß mit steigendem H_2O_2 - Verbrauch eine Abnahme der DOC - und CSB - Werte erfolgt, wobei zu Beginn der Oxidation der CSB - Wert schneller abnimmt als der DOC - Wert. Die biologische Abbaubarkeit ausgedrückt durch den Quotienten BSB_5/CSB ist in allen Fällen gleich gut. Da bei diesen Versuchen mit kommunalem Kläranlagenablauf angeimpft wurde, ist damit zu rechnen, daß sich in einer Belebtschlammanlage mit längeren Adaptationszeiten die biologischen Abbauraten erheblich verbessern.

Tabelle 3: Oxidation von Sickerwasserprobe I. Biologische Abbaubarkeit der Inhaltsstoffe in Abhängigkeit vom H_2O_2 - Verbrauch

Dosis H_2O_2/CSB g/g	DOC mg/l	CSB mg/l	BSB_5 mg/l	BSB_5/CSB
0	3540	10750	5000	0,47
0,3	3000	7410	3260	0,44
1,0	2700	7490	3120	0,42
2,0	2550	6380	3200	0,50

Da die Dosis von H_2O_2 : CSB = 1 : 1 eine optimale Elimination der phenolischen Funktionen gewährleistete, wurde diese H_2O_2 - Dosierung für die anschließenden biologischen Abbauprobe gewählt. In Tabelle 4 sind die Summenparameter für Sickerwasserproben I, II, IV und V vor und nach der Oxidation mit H_2O_2 : CSB = 1 : 1 zusammengestellt.

Tabelle 4: Biologische Abbaubarkeit der Sickerwasserinhaltsstoffe vor und nach der Oxidation mit H_2O_2 : CSB = 1 : 1 , g/g , H_2O_2 : Fe^{2+} = 10 : 1 mol/mol.

Sickerwasserprobe	DOC mg/l		CSB mg/l		BSB ₅ mg/l		BSB ₅ /CSB	
	orig.	oxid	orig.	oxid	orig.	oxid	orig.	oxid
I	3540	2700	10750	7490	5000	3120	0,47	0,42
II	4800	3800	14020	8440	6780	4220	0,48	0,5
IV	3100	2300	10800	5500	4500	2800	0,42	0,51
V	5000	3400	15000		6850	4870	0,46	

3.5 Organische Belastung des Eisenoxidhydrates

Zur weiteren biologischen Behandlung der oxidierten Sickerwässer muß der pH - Wert, der während der Oxidation von pH 3 auf pH 2,5 absinkt, auf pH 7 - 8 eingestellt werden. Hierbei fällt Eisenoxidhydrat an. Der von einem Liter Lösung mit Wasserstrahlpumpenvakuum abgenutzte Niederschlag hat ein Naßgewicht von 16-20 g. Der mit destilliertem Wasser gewaschene und getrocknete Niederschlag wiegt noch 3-4 g.

Der organische Kohlenstoffgehalt in dem pro Liter anfallenden Filterkuchen beträgt 300 mg, das sind 11 % des organischen Koh-

lenstoffgehalts des oxidierten Sickerwassers. Von diesem organischen Kohlenstoff lassen sich 27 % auswaschen, während der Rest am Schlamm absorbiert bleibt.

Die Absetzbarkeit dieses Niederschlages wurde in einem Sedimentationsgefäß untersucht (Abbildung 16). In dem Absetzteil lassen sich mit einer Aufenthaltszeit von einer Stunde 82 % des Niederschlages entfernen.

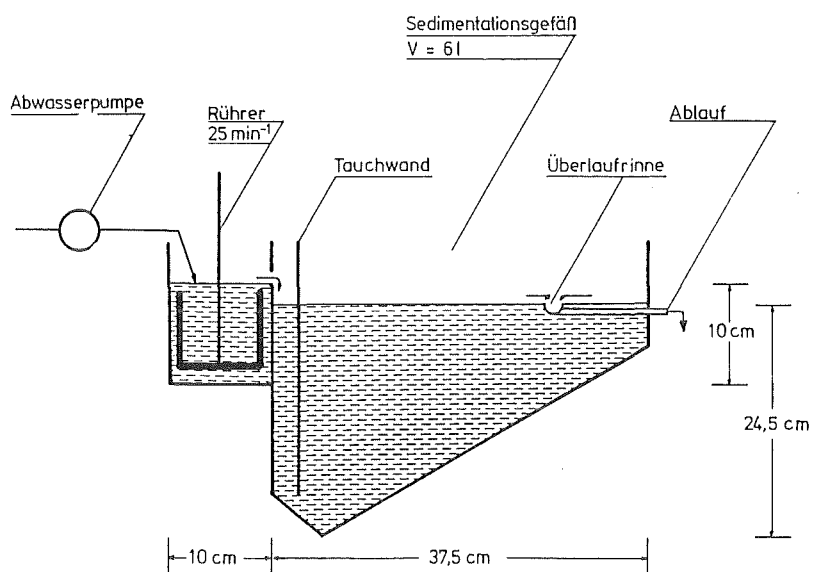


Abbildung 16: 6 l Sedimentationsgefäß zum Testen der Absetzbarkeit des Eisenoxidhydratschlammes.

3.6 Oxidationsversuche im 50 l Maßstab und kontinuierliche Oxidation des Sickerwassers

Die Ergebnisse der Oxidationsversuche im 50 l Maßstab, wobei die H₂O₂ - Menge innerhalb von zwei Stunden dosiert wurde, waren die gleichen wie im 1 l Becherglasmaßstab. Diese so hergestellten oxidierten Lösungen wurden für die Versuche mit der Laborbelebtschlammanlage herangezogen.

In einer weiteren Versuchsserie wurde die Oxidation der Sickerwasserinhaltsstoffe in einem Rohrreaktor (Länge 1,7 m, Durchmesser 12 cm) kontinuierlich durchgeführt. Vor der Oxidation wurde das Sickerwasser mit FeSO_4 versetzt und auf pH 3 eingestellt. Die H_2O_2 - Dosierung am Fuße des Rohrreaktors wurde so eingestellt, daß die H_2O_2 - Menge pro zugepumptem Sickerwasservolumen einer Dosis von H_2O_2 : CSB = 1 : 1 entsprach. Nach einer Verweilszeit von 90 min im Rohrreaktor waren erst 40 % des zugesetzten H_2O_2 nach Austritt aus dem Reaktor umgesetzt. Bis zur vollständigen Elimination des H_2O_2 wurde die Lösung in einen Vorratsbehälter gepumpt. Die Abnahme des DOC - Wertes, bezogen auf die H_2O_2 - Dosis, war jeweils die gleiche wie in den Batch - Versuchen.

4. Biologische Behandlung des oxidierten Sickerwassers

4.1 Einsatz einer kontinuierlich betriebenen Laborbelebtschlammanlage

In einer Laborbelebtschlammanlage (Versuchs-Ara, System Attisholz) soll in einem Langzeitversuch getestet werden, ob die Inhaltsstoffe der oxidierten Sickerwässer als einziges Substrat ausreichen, den biologischen Abbauprozess aufrechtzuerhalten. Die Ergebnisse dieser Versuche sollen Aufschluß darüber geben, inwieweit eine Entsorgung der Sickerwässer vor Ort nach Oxidation in einer eigens dafür gebauten biologischen Kläranlage durchgeführt werden könnte.

Das oxidierte und neutralisierte Sickerwasser mußte aufgrund des hohen Salzgehaltes auf das 10-fache verdünnt werden. Da der Gehalt an Phosphor zwischen 0,5 - 1 mg/l P lag, mußte zusätzlich Phosphat dosiert werden, um das Verhältnis BSB_5 : N : P = 100 : 5 : 1 in etwa zu erreichen.

Die biologische Anlage wurde in der Einfahrphase mit kommunalem Klärschlamm gefüllt und kommunaler Zulauf wurde als Nährlösung eingespeist (Versuch I Abb. 17). Nachdem ein konstanter Ablauf, bezogen auf den DOC-Wert erreicht war, wurde schrittweise kommunaler Zulauf durch oxidiertes Sickerwasser ersetzt. In Versuch II (Abb. 17) bestanden 67 % des eingespeisten organischen Kohlenstoffs aus Sickerwasserinhaltsstoffen und in Versuch III (Abb. 17) waren es bereits 85 %. In diesem Versuch war die Kläranlage mit einer DOC-Raumbelastung von $3,1 \text{ kg/m}^3 \text{ d}$ überlastet (Tab. 5), was zu einem hohen DOC-Wert im Ablauf führte. Vom 45. Tage an wurde nur noch Sickerwasser in die Kläranlage eingeleitet (Versuch IV). Nach kurzer Adaptationsphase wurde im Ablauf ein konstanter DOC-Wert von 50 mg/l gemessen. Der Wirkungsgrad bezogen auf die Elimination des organischen Kohlenstoffs betrug 84 %. In Versuch V wurde der durch die Neutralisation gebildete Eisenoxidhydratschlamm nicht abgetrennt, sondern mit eingespeist. Dies führte zu einer DOC-Wert-Erhöhung im Ablauf auf 60 mg/l . Der Ablauf wurde allerdings zunehmend trüber, so daß dieser Versuch abgebrochen wurde. Der jetzt rote Klärschlamm wurde zum Teil durch frischen kommunalen Klärschlamm ersetzt.

In Versuch VI wurde 5 Tage lang nur der Ablauf von Versuch IV wieder eingesetzt. Der DOC-Wert im Ablauf war während dieser Zeit genauso groß wie im Zulauf. In diesem Zeitraum erwiesen sich die Inhaltsstoffe als biologisch nicht weiter abbaubar, was sich auch an der Erhöhung des Sauerstoffgehaltes im Belebungsbecken auf 7 mg/l zeigte.

In Versuch VII wurde darum wieder oxidiertes Sickerwasser eingespeist. Nach kurzer Adaptationsphase stellte sich im Mittel ein DOC-Ablaufwert von 40 mg/l ein. Um zu testen, inwieweit die Inhaltsstoffe des Kläranlagenablaufs bei längerer Adaptation doch weiter abbaubar sind, wurde der Ablauf der Laborbelebtschlammanlage wieder eingespeist ($1,1 \text{ l/h}$ und dazu zusätzlich noch $0,1 \text{ l/h}$ oxidiertes Sickerwasser, so daß das oxidierte Sickerwasser mit dem im Kreislauf gefahrenen Ablauf verdünnt wurde.

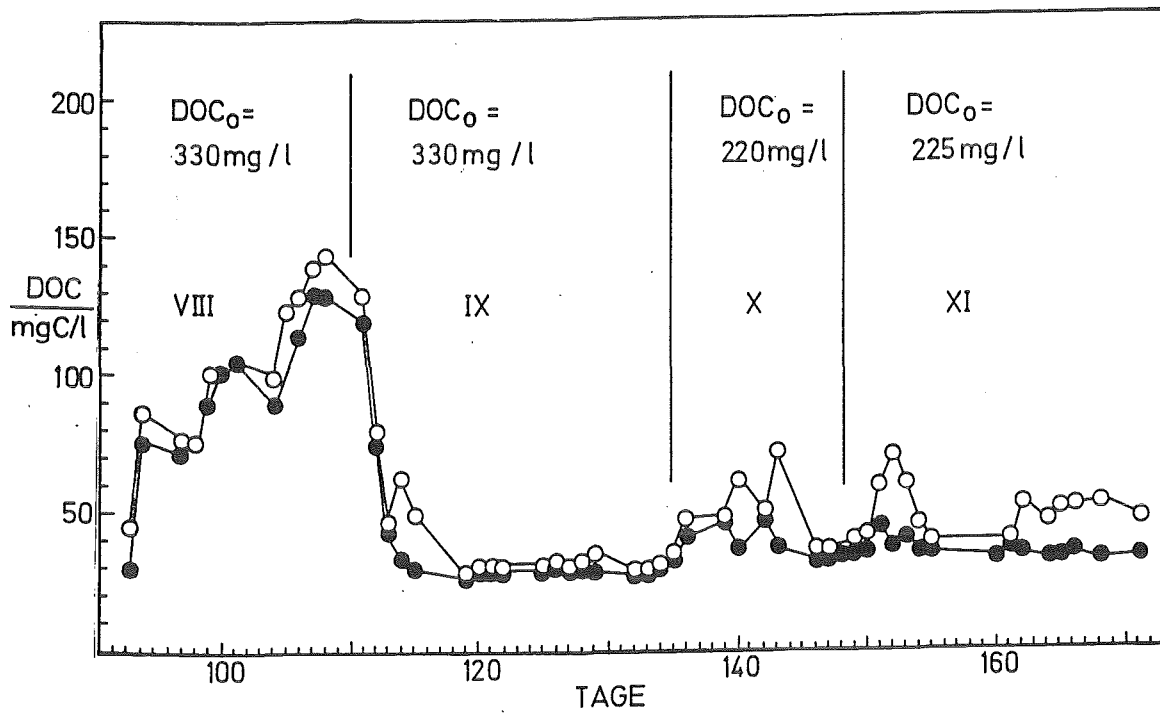
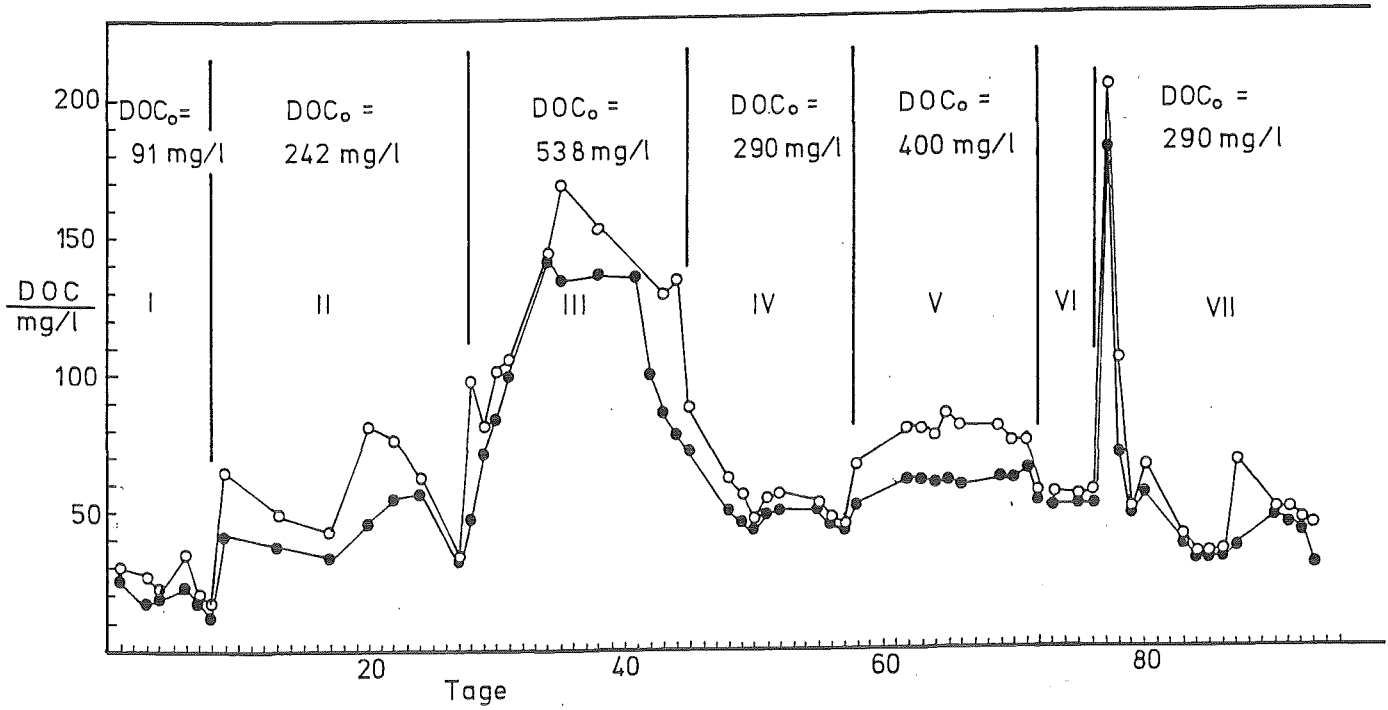


Abbildung 17: Biologischer Abbautest des oxidierten Sickerwassers in einer Laborbelebtschlammanlage (Ara System Attisholz). Verlauf der DOC-Werte im ersten und zweiten Nachklärbecken.

Tabelle 5: Versuche zur biologischen Abbaubarkeit des oxidierten Sickerwassers in der Laborbelebtschlammanlage System Attisholz, Belastungs- und Leistungsdaten, NK = Nachklärbecken

Versuch Nr.	DOC Zu- lauf	DOC Schlamm- belas- tung	Trocken- sub- stanz	Schlamm- volumen- index	DOC- Raum- belas- tung	DOC Abbau- lei- stung	DOC Wir- kungs- grad %		Aufenthalts- zeit in der 1. Stufe h
	mg/h	kg/kg d	g/l	ml/g	kg/m ³ d	kg/m ³ d	NK _I	NK _{II}	
I	137	0,12	5,5	90	0,66	0,44	67	80	8
II	290	0,11	12,5	62	1,30	1,05	81	81	10
III	646	0,22	14,4	65	3,1	2,36	76	80	10
IV	319	0,13	12,0	70	1,53	1,25	82	84	11
V	480	0,21	11,0	54	2,3	1,84	80	84	10
VII	392	0,24	8,0	50	1,88	1,58	84	87	9
VIII	360	0,16	11,0	60	1,73	0,98	57	69	10
IX	360	0,14	12,0	60	1,73	1,56	90	91	10
X	198	0,09	11,0	65	0,97	0,81	84	86	13
XI	354	0,23	7,2	70	1,66	1,30	78	85	7,5

Wie aus dem Verlauf der DOC-Werte im Ablauf zu entnehmen ist (Versuch VIII, Abb. 17), reicherten sich die biologisch schwer abbaubaren Reststoffe bzw. die Umsetzungsprodukte aus den biologischen Prozessen an. Zusätzlich erhöhte sich stetig die Salzkonzentration, so daß nach 17 Tagen erneut mit Leitungswasser 1:10 verdünntes oxidiertes Sickerwasser eingespeist wurde (Versuch IX, Abb. 17). Nach kurzer Adaptationsphase stellte sich ein konstanter DOC-Wert im Ablauf von 30 mg/l ein, das einem Wirkungsgrad von 91 % entsprach.

Bisher wurde Sickerwasser eingesetzt, das mit einer H_2O_2 -Menge von $H_2O_2 : CSB = 1 : 1$ behandelt wurde. In Versuch X (Abb. 17) wurde die H_2O_2 -Dosis auf $H_2O_2 : CSB = 0,6$ reduziert. Wie aus dem Verlauf der DOC-Werte in den Abläufen der Nachklärbecken zu entnehmen ist (Abb. 17), nimmt die biologische Abbaubarkeit der Oxidationsprodukte ab. Der Wirkungsgrad im ersten Becken ging auf 84 % zurück.

In Versuch XI (Abb. 17) wurde Sickerwasser eingesetzt, das ebenfalls mit einer H_2O_2 -Menge von $H_2O_2 : CSB = 0,6 : 1$ oxidiert wurde. Diese Oxidation wurde allerdings kontinuierlich in einem Rohrreaktor vorgenommen. Die DOC-Werte im Ablauf waren die gleichen wie im vorangegangenen Versuch, bei dem absatzweise oxidiertes Sickerwasser zugesetzt wurde. Dies zeigt, daß beide Oxidationsverfahren anwendbar sind.

Durch das Zuspeisen von Sickerwasser, das mit einer um 40 % niedrigeren H_2O_2 -Menge behandelt wurde, stieg in der ersten Stufe der Kläranlage der DOC-Wert im Ablauf auf maximal 50 mg/l an. Die zweite Stufe der Belebungsanlage, die während der ganzen Versuchszeit nur schwach belastet war, fing die noch verwertbaren Substanzen ab, so daß auch hier ein Wirkungsgrad, bezogen auf die DOC-Wert-Reduktion, von 85 %, erzielt wurde.

In Versuch IX mit Sickerwasserprobe IV wurde eine AOX-Bilanz vorgenommen. Die 1 : 10 verdünnten Lösungen wiesen noch einen AOX-Wert von 1,7 mg/l auf, der durch die biologische Behandlung auf 0,7 mg/l erniedrigt wurde. Dies bedeutet, daß durch die biologische Behandlung auch ein Teil der halogenorganischen Verbindungen eliminiert werden konnte, wobei hier nicht untersucht wurde, inwieweit ein biologischer Abbau oder nur eine Absorption am Belebtschlamm stattfand.

Der Gehalt an Ammonium im Zu- und Ablauf blieb konstant, so daß in dieser biologischen Anlage keine nennenswerte Nitrifikation eintrat.

4.2 Biologische Behandlung in einem Sequencing Batch Reaktor Reaktor ((SBR-Verfahren))

Beim SBR-Verfahren findet in einem Reaktionsgefäß ein periodisches Füllen und Leeren statt. Zum vorgelegten Belebtschlamm wird die zu behandelnde Lösung gegeben. Nachdem der Nährstoff verbraucht ist, was sich auch durch die Erhöhung der Sauerstoffkonzentration anzeigt, wird die Luftbegasung abgeschaltet. Nach Absetzen des Klärschlammes wird die überstehende Lösung abgezogen und durch neue Nährlösung ersetzt.

In diesem Versuch wurde der in der kontinuierlich arbeitenden Laboranlage vorliegende Klärschlamm in ein 50 l-Gefäß überführt. Mit Leitungswasser wurde auf 45 l aufgefüllt und hierzu 5 l oxidiertes Sickerwasser gegeben. Neben dem Verlauf der Sauerstoffkonzentration wurden die DOC-Werte verfolgt (Abb. 18). Bereits nach 13 Stunden sind 91 % des biologisch verwertbaren organischen Kohlenstoffs eliminiert. Die weitere DOC-Wert-Erniedrigung verläuft nun sehr langsam.

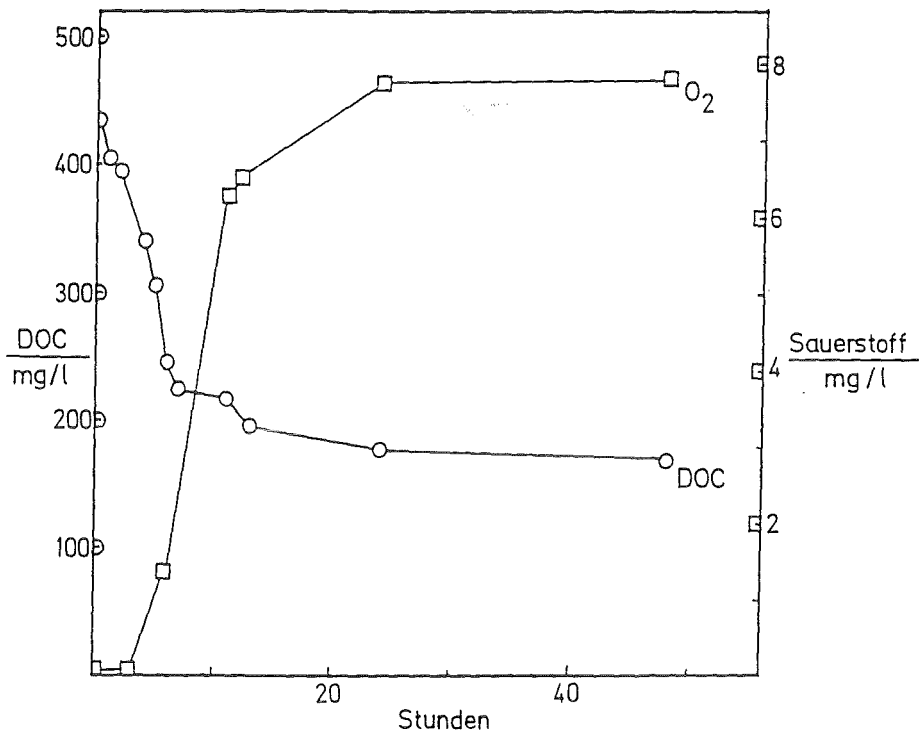


Abbildung 18: Biologischer Abbau von oxidiertem Sickerwasser im Sequencing Batch Reaktor, Abnahme des DOC-Wertes und Zunahme der Sauerstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer

Für die erste orientierende Versuchsreihe wurde der Sequencing Batch Reaktor in Cyclen von 48 - 72 Stunden betrieben, auch um die Auswirkungen längerer Hungerphasen zu beobachten (Abb. 19).

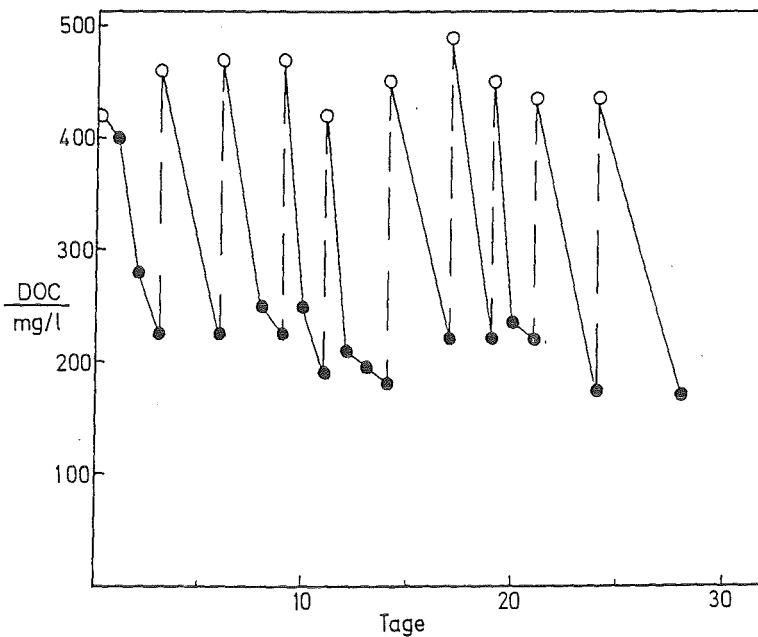


Abbildung 19: Biologischer Abbau von oxidiertem Sickerwasser im Sequencing Batch Reaktor, Abnahme des DOC-Wertes in den einzelnen Cyclen

Nach der jeweiligen Absetzphase von einer Stunde wurden 15 l der überstehenden Lösung abgezogen und durch 5 l oxidiertes Sickerwasser (Probe V) und 10 l Leitungswasser ersetzt.

Auch hier ist eine Verdünnung unumgänglich. In diesem Fall wird allerdings zur Verdünnung auch noch im Reaktionsbehälter vorliegende Lösung verwendet, so daß sich das Ablaufvolumen um 70 % verringert. Mit Abnahme von 15 l ausreagierter Lösung wird jeweils der Anteil an biologisch nicht abbaubaren Substanzen, die in dem 5 l oxidierten Sickerwasser enthalten sind, entfernt, so daß sich im frisch gefüllten Zustand ein DOC-Wert von 450 mg/l und nach dem biologischen Abbau ein Wert von 220 mg/l einstellte.

Das Volumen des Belebtschlammes blieb während der gesamten Versuchsdauer konstant. Dies lag zum Teil am schlechten Absetzverhalten des Schlammes, so daß ein Teil davon mit der Abnahme der 15 l ausreagierten Lösung mit ausgetragen wurde. Die im Reaktionsgefäß vorhandene Schlammmenge entsprach im Mittel einer Trockensubstanz von 120 g. Die Schlammbelastung betrug somit nach Füllen mit 5 l oxidiertem Sickerwasser 0,19 kg/kg TS. Die Reduktion an organischer Belastung lag im Mittel bei 85 % bezogen auf die DOC-Wert-Abnahme in den jeweils neu zugesetzten 5 l Sickerwasser. Diese ersten Ergebnisse deuten daraufhin, daß unter optimalen Bedingungen, die hier noch nicht erreicht wurden, dieser Reaktortyp für die biologische Behandlung einsetzbar ist.

5. Schlußbetrachtung

Enthält Sondermülldeponiesickerwasser refraktäre oder toxische Verbindungen, so müssen Behandlungsmethoden gefunden werden, die diese Schadstoffe vor dem Einleiten in einen Vorfluter eliminieren. Im Falle des vorliegenden Sickerwassers handelte es sich um substituierte Aromaten, vor allem Chlorphenol. Mit der oxidativen Vorbehandlung war es möglich, 95 % der phenolischen Funktionen sowie den AOX-Wert um 80 % zu reduzieren (Abb. 20). Es gelang somit, biologisch kaum verwertbare Verbindungen vor der biologischen Behandlung weitgehend zu eliminieren. Durch den anschließenden biologischen Prozess sinkt die Konzentration der Phenole unter die Nachweisgrenze, während der AOX-Wert dann insgesamt eine Reduktion um 92 % erfuhr (Abb. 20).

Für das in dieser Arbeit benutzte Sickerwasser wurden für einen chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) von 1 g/l O_2 1 g/l reines H_2O_2 benötigt, wobei bei gleicher chemischer Belastung und gleicher H_2O_2 -Dosierung eine 95 %ige Elimination der Phenole auch bei sehr schwankenden Ausgangskonzentrationen derselben (1 - 6 mmol/l) erreicht werden konnte.

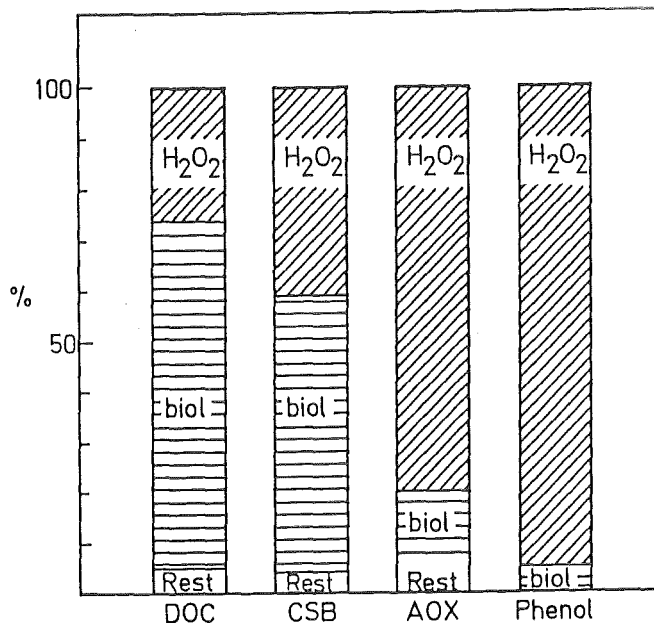


Abbildung 20: Chemisch-biologische Oxidation von Sickerwasser (Probe IV), H_2O_2 -Dosis = H_2O_2 : CSB = 1 : 1 g/g, Verminderung der Summenparameter durch die einzelnen Behandlungsschritte, Phenol = 95 % der phenolischen Funktionen (Antipyrin)

Da ein Teil der Phenole auch direkt durch den biologischen Prozeß eliminiert werden kann, ist zu diskutieren, ob die Oxidation der noch verbliebenen Schadstoffe erst nach einem biologischen Behandlungsschritt erfolgen sollte. Diese Frage ist nicht prinzipiell zu klären, da manche Sickerwässer bei der aeroben biologischen Behandlung durch Stripprozesse Geruchsprobleme verursachen würden. Auch der oft hohe Salzgehalt macht eine direkte biologische Behandlung unmöglich. Diese wäre erst nach entsprechender Verdünnung des Originalwassers möglich. Dem Vorteil eines geringeren Gehaltes an zu oxidierenden organischen Inhaltsstoffen nach einer primär biologischen Behandlung steht dann der Nachteil einer vielfach größeren zu oxidierenden Wassermenge gegenüber.

Sollte das mit Schadstoffen belastete Sickerwasser zusammen mit kommunalem Klärwasser in eine kommunale Kläranlage eingeleitet werden, so ist eine primäre Behandlung unumgänglich.

Bei dem vorliegenden Fall bot sich die Oxidation mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ an. Nachteil dieses Verfahrens ist der zusätzliche Salzanfall durch Ansäuern und Neutralisieren sowie die Bildung von Eisenoxidhydratschlamm, der allerdings beim Einleiten in eine kommunale Kläranlage aufgrund der kleinen Fracht gegenüber der Gesamtabwassermenge nicht abgetrennt werden muß. Das Einleiten des oxidierten Sickerwassers in eine kommunale Kläranlage wäre somit die einfachste Lösung.

Eine Alternative hierzu ist die chemisch-biologische Oxidation in einer eigens für dieses Sickerwasser konzipierten Anlage vor Ort, bestehend aus Oxidations-, Neutralisations- u. Absetzbecken sowie einer biologischen Einheit, im einfachsten Falle ein Sequencing Batch Reaktor.

6. Anhang, Experimentelles

Die H_2O_2 -Konzentration wurde nach der Methode von Eisenberg mit Titanylsulfat bestimmt /6/.

Die phenolischen Funktionen wurden nach Svoboda und Gasparic mittels Antipyrin gemessen /7/.

Für die gaschromatographische Bestimmung wurden 50 ml Sickerwasser, eingestellt auf pH 3, mit 10 ml CH_2Cl_2 30 min ausgeschüttelt. Die Gaschromatographie wurde mit einem GC 1860 Fa Varian ausgeführt, (Säulenmaterial 3 % OV 225, 5 min isotherm, Temperaturprogramm $8^{\circ}C/min$ bis $200^{\circ}C$). Die CSB-Werte wurden nach der Dichromatmethode bestimmt. Die DOC-Werte wurden mit einem TOC-Analyser der Fa. Beckmann ermittelt.

Die BSB_5 -Tests wurden im Sapromat der Fa. Voith durchgeführt. Angeimpft wurde mit Kläranlagenablauf des Kernforschungszentrums.

7. Literaturverzeichnis

- /1/ H-J. Ehrig: Beitrag zum quantitativen und qualitativen Wasserhaushalt von Mülldeponien. Veröffentlichungen des Instituts für Stadtbauwesen TU Braunschweig, Heft 26 (1980).

- /2/ R. Stegmann: Reinigung und Verregnen von Müllsickerwasser unter Betriebsbedingungen. Veröffentlichung des Instituts für Stadtbauwesen TU Braunschweig, Heft 27 (1979).

- /3/ Neuere Verfahrenstechnologien in der Abwasserreinigung, Abwasseru. u. Gewässerhygiene. Münchner Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie Bd. 38, Verlag Oldenbourg, (1984).

- /4/ E. Gilbert: Einsatz von Wasserstoffperoxid zur Behandlung hochbelasteter Industrieabwässer. Vom Wasser, 62, S. 307 - 320, (1984).

- /5/ W. Feuerstein, E. Gilbert, S.H. Eberle: Modellversuche zur Oxidation aromatischer Verbindungen mittels Wasserstoffperoxid in der Abwasserbehandlung. Vom Wasser, 56, S. 35 - 54, (1981).

- /6/ G.M. Eisenberg: Colorimetric determination of hydrogen peroxide. Ind.Eng.Chem.Anal.Ed., 15, S. 327 - 328, (1943).

- /7/ D. Svoboda, J. Casparic: Collect. Czechosl. Chem. Comm., 33, S. 42, (1968)