

Dechlorierung der Georgswerder Sickeröle

R. Kilger, Homburg, E. Bilger, Hanau, und R. Jacob, Ganderkesee

Zusammenfassung

Auf der Deponie Hamburg-Georgswerder fallen CKW-belastete Sickeröle an, für die es bisher keine regelmäßige Entsorgung gibt. In einem Pilotversuch konnte gezeigt werden, daß größere Mengen CKW-haltiger Öle mit metallischem Natrium unter Bildung von Natriumchlorid dechlorierbar sind. Ein-gesetzt wurde dafür eine von der Degussa AG entwickelte Versuchsanlage. Der Pilotversuch wurde vor Ort analytisch begleitet und anschließend durch eine umfangreiche Einzelstoffanalytik überprüft.

1. Einleitung

Auf der Deponie Georgswerder wurden zwischen 1967 und 1974 in zehn Flüssigkeitsbecken mehr als 150.000 m³ flüssige Sonderabfälle und in vier Faßlagern über 100.000 Fässer abgelagert /1/. Nach der Schließung wurde die Deponie abgedeckt.

Eindringendes Niederschlagswasser mobilisiert heute die abgelagerten Sonderabfälle. Aus den Böschungen der Deponie tritt eine zweiphasige Sickerflüssigkeit aus, die in Gerinnen gefaßt und in Leichtstoffabscheidern getrennt wird /2/.

1983 wurde in der Ölphase aus dem Leichtstoffabscheider S7 im Osten der Deponie 2,3,7,8-TCDD nachgewiesen, was in der

Folgezeit zu intensiven Untersuchungen der Georgswerder-Sickeröle führte /3/. Bisher wurden hier für CKWs folgende Maximalwerte gefunden: 54.324 mg/kg Chlorbenzole, 2.141 mg/kg Chlorphenole, 5.064 mg/kg HCH, 250 mg/kg PCBs, 54.878 µg/kg PCDD/PCDF und 63 µg/kg 2,3,7,8-TCDD. Die Dichte liegt bisher zwischen 0,932 und 0,957 g/ml, die dynam. Viskosität wurde mit 0,070 - 0,152 Pa.s bestimmt /2, 4/.

Im Durchschnitt fallen pro Jahr 10 m³ Sickeröl an, für die es wegen der CKW-Gehalte seit 1983 keine regelmäßige Entsorgung gibt. Sie werden daher in 200 l-Fässer gefüllt und auf der Deponie in Garagen zwischengelagert.

2. Verfahren

Derzeit stehen zur fachgerechten Beseitigung CKW-haltiger, hochtoxischer, nichtwäßriger Flüssigkeiten nur wenige Hochtemperaturverbrennungsanlagen zur Verfügung. Es werden daher zunehmend chemisch-physikalische Verfahren mit dem Ziel erprobt, die CKWs zu zerstören, so daß die Flüssigkeiten ohne schädigende Chlorfracht (insbesondere HCl) in Sonderabfallverbrennungsanlagen beseitigt oder anderweitig genutzt werden können /5/.

Besondere Bedeutung kommt hier einem Prozeß mit fein verteiltem, in Öl dispergiertem, metallischem Natrium zu, bei dem die C-Cl-Bindung gelöst wird und Natriumchlorid (Kochsalz) sowie C-C-verknüpfte Polymere entstehen:



Diese exotherm verlaufende, reduktive Dehalogenierung ist in der organischen Synthese aus der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen als "Wurtz-" (R = Alkyl) und "Wurtz-Fittig-Reaktion" (R = Alkyl, Aryl) bekannt /6/.

1987 war in Laborversuchen festgestellt worden, daß das Verfahren zur Behandlung der Georgswerder-Sickeröle geeignet ist.

3. Pilotanlage

Auf der Grundlage dieses Verfahrens wurde von der Degussa AG eine Versuchsanlage entwickelt /7/, die in mehreren Containern à 20 Fuß untergebracht ist. Wegen ihres mobilen Charakters ist eine Behandlung vor Ort möglich. Ein Transport der Sickeröle mit den damit verbundenen genehmigungsrechtlichen Fragen und den möglichen Gefahren wird daher überflüssig.

Die in Hamburg eingesetzte Anlage ist in der Abb.1 dargestellt /8/:

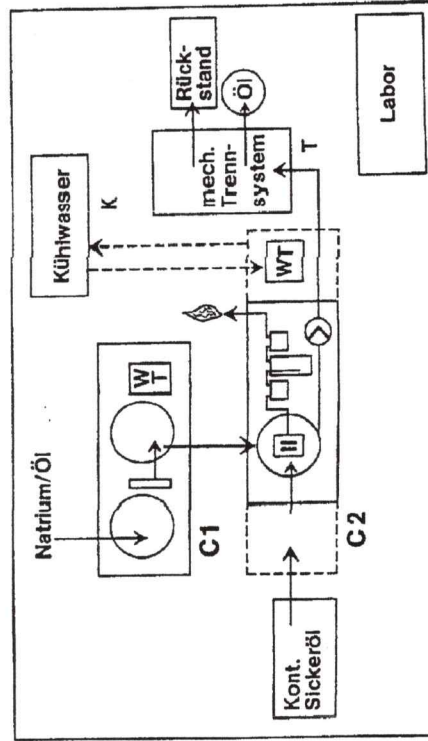


Abb.1: Versuchsanlage

In Container C1 wird eine 33 Gew.-%ige Natrium-Öl-Dispersion (Teilchengröße 6 - 12 µm) mit einem Dispergator hergestellt und zwischengelagert.

Im Container C2 befindet sich das Reaktionsgefäß (Fassungsvolumen 1 m³) mit Rührer, in dem die Natrium-Dispersion im Überschub vorgelegt wird. Die Menge richtet sich nach dem Gehalt an organisch gebundenem Chlor (TOCl) im zu behandelnden Öl. Auch der Wassergehalt muß bekannt sein, denn durch die Reaktion



wird zusätzlich Natrium verbraucht.

Die Öldispersion wird auf ca. 11 Gew.-% verdünnt, damit das Reaktionsgemisch bei zunehmender Feststoffbildung rührfähig bleibt. Hierfür kann bereits dechloriertes Öl wiedereingesetzt werden.

Bei einer Anfangstemperatur von 190 °C wird anschließend das zu dechlorierende Öl portionsweise zugepumpt und reagiert augenblicklich. Nach einer ca. einstündigen Nachreaktionszeit läßt man das Reaktionsgemisch auf 90 °C abkühlen und zerstört das überschüssige Natrium durch Zugabe von Wasser.

Leichtflüchtige Stoffe, die am nachgeschalteten Kühler nicht kondensieren, durchlaufen eine Nachreaktionsstrecke, die mit Natrium-Dispersion (180 °C) gefüllt ist. Sie werden danach der Fackel außerhalb des Containers C2 zugeführt, die zur Stützfeuererzeugung mit Propan betrieben wird.

Das dechlorierte Reaktionsgemisch wird anschließend über ein Dekanter-/Separatorsystem T in Schlamm (NaCl-/NaOH-/Polymer-/Ölgemisch) und Öl getrennt, das zur Verdünnung der vorgelegten Natrium-Dispersion wiederverwandt werden kann.

Das Reaktionsgefäß in Container C2 wird mit einem Wärmeträgeröl beheizt. Dieses fungiert bei Bedarf auch als primärer Kühlkreislauf, der über einen Wärmetauscher WT mit

dem sekundären wäßrigen Kühlsystem gekoppelt ist. Hierfür steht ein Kühlwassertank K mit 22 m³ Inhalt zur Verfügung, der ein von externer Wasserversorgung unabhängiges Arbeiten ermöglicht. Mit der Trennung der Kreisläufe ist bei einer Leckage der Kontakt zwischen Natrium und Kühlwasser ausgeschlossen.

Die Leistung des Kühlsystems ist so ausgelegt, daß eine größere Menge freierwerdender Reaktionswärme sofort abgeführt werden kann. Zu diesem Zweck erfolgt eine unabhängig arbeitende Temperaturmessung an mehreren Stellen. Beim Überschreiten vorgegebener Temperaturen werden automatisch das Kühlsystem eingeschaltet und die Ölzufuhr gestoppt. Diese wird auch unterbrochen, wenn ein Maximaldruck von 1 bar erreicht ist, wobei das Reaktionsgefäß und die Nachreaktionsstrecke mit den Pufferbehältern druckfest ausgelegt sind.

Wasser reagiert bei direktem Kontakt mit elementarem Natrium stark exotherm. Kleinere Wassermengen, die im zu behandelnden Öl enthalten sein können, stellen jedoch aus sicherheitstechnischer Sicht keine Gefahr dar, da das Natrium im Dispergieröl verdünnt vorliegt und die einzelnen Teilchen dabei von einer Ölhülle umgeben sind. Nach beendeter Dechlorierungsreaktion wird demzufolge auch kein üblicherweise verwandter Alkohol zur Zerstörung des überschüssigen Natriums eingesetzt, sondern Wasser, das wegen seines polarereren Charakters das Öl langsamer durchdringt und so eine heftige Reaktion vermieden wird.

Alle Anlagenteile werden ständig mit Stickstoff als Inertgas gespült.

4. Pilotversuch

Die in der Abb. dargestellte Anlage wurde im Sommer 1988 auf der Deponie in Hamburg-Georgswerder auf einer Fläche

von ca. 400 m² installiert /8/. Techniker der Firmen Umweltschutz Nord und Degussa behandelten innerhalb einer dreiwöchigen Pilotphase insgesamt ca. 1,2 m³ Sickeröl (Herkunft Leichtstoffabscheider S7), das in 200 l-Spundlochräusern bereitgestellt wurde. Der Gehalt an organisch gebundenem Chlor (TOCl) lag je nach Faß zwischen 3,3 und 9,4 Gew.-%. Der Wassergehalt betrug 1,6 - 4,3 Gew.-%, ein Faß wies 35 Gew.-% auf.

Pro Ansatz wurden ca. 200 l Sickeröl behandelt. Die Temperatur des Reaktionsgemisches stieg dabei von 190 °C auf 230 - 240 °C. Die Reaktionszeit betrug ca. 3 h einschließlich der Nachreaktion. Insgesamt dauerte eine Behandlung mit Natrium-Zerstörung und Feststoffabtrennung 7 h, was insbesondere auf längere Aufheizphasen zurückzuführen ist.

Vor Ort galten einschlägige Arbeitsschutzmaßnahmen für den Umgang mit metallischem Natrium /9/ und dioxinhaltigen Sickerölen /10/.

Insgesamt fielen ca. 1,4 m³ dechloriertes Öl und ca. 0,6 m³ Schlamm an. Die relativ große Schlammmenge enthält neben dem bei der Dechlorierung entstandenen Natriumchlorid und dem daran anhaftenden Öl zu einem großen Teil Natriumhydroxid, das bei der Behandlung der Sickerölcharge mit 35 Gew.-% Wasser anfiel.

Die Reststoffe wurden bei einer Hamburger Sonderabfallverbrennungsanlage beseitigt.

5. Begleitendes Analysenprogramm

Der Pilotversuch wurde in einem Laborcontainer vor Ort von der Firma Umweltschutz Nord analytisch begleitet /8/.

Zur Bestimmung der Natrium-Menge, die pro 200 l-Ansatz notwendig war, wurde vorher der Gehalt an Chlor (durch Natriumperoxid-Aufschluß mit argentometrischer Bestimmung) und Wasser (durch Schleppestillation mittels Xylol) in der jeweiligen Sickerölcharge ermittelt.

Die Teilchengröße in der Natrium-Öl-Dispersion wurde mikroskopisch kontrolliert.

Die Dechlorierungsreaktionen wurden gaschromatographisch (mittels Doppelsäulen-GC mit zwei ECDS und je einer 25 m-Glaskapillarsäule NB 54 - entspricht SE 54 - und NB 1701 - entspricht OV 1701 -) überprüft. Die Aufbereitung der Ölproben erfolgte zuvor in Hexan über einem System aus Benzolsulfonsäure- und Silicagelsäule (Baker-Festphasenextraktionssystem).

Nach Beendigung der einzelnen Versuche konnten in den dechlorierten Ölphasen vor Ort keine CKWs nachgewiesen werden. Als Vergleichssubstanzen wurden Chlorbenzole und -phenole sowie HCH und PCBs mit einer Nachweisgrenze von 0,1 - 0,3 mg/kg pro Einzelsubstanz herangezogen. PCDDs/PCDFs waren dabei nicht analysierbar. Es lagen jedoch ausreichend Erfahrungen vor, die von der Dechlorierung der Chlorbenzole auch auf einen erfolgreichen Abbau der PCDDs/PCDFs schliessen ließen.

Nach dem Pilotversuch ist eine Einzelstoffanalytik durchgeführt worden /8/, bei der folgende Proben untersucht wurden:

- Probe 1: unbehandeltes Sickeröl aus Faß A
- Probe 2: behandeltes Öl aus Faß A
- Probe 3: behandeltes Öl aus Faß B
- Probe 4: Ölprobe (Mischprobe) aus dem Sammeltank
- Probe 5: Mischprobe aus dem Schlammcontainer

| Parameter | Anzahl der Isomere | Probe 1 | Proben 2 - 5 | Nachweisgrenze pro Einzelstoff |
|-------------------------|--------------------|---------|--------------|--------------------------------|
| leichtflüchtige CKWs a) | | 7,9 | < NWG | 0,1 - 0,5 |
| HCH | 5 | 2.040 | < NWG | 0,1 |
| PCBs b) | | 91 | < NWG | 0,1, 0,2 |
| Monochlorbenzol | 1 | 303 | < NWG | 0,3 |
| Dichlorbenzole | 3 | 1.569 | < NWG | 0,3 |
| Trichlorbenzole | 3 | 10.493 | < NWG | 0,2, 0,3 |
| Tetrachlorbenzole | 3 | 21.530 | < NWG | 0,1, 0,2 |
| Pentachlorbenzol | 1 | 6.720 | < NWG | 0,1 |
| Hexachlorbenzol | 1 | 787 | < NWG | 0,1 |
| Summe Chlorbenzole | 12 | 41.402 | | |

NWG = Nachweisgrenze

a) Tri- u. Tetrachlormethan sowie Tri- u. Tetrachlorethen

b) 2,4,4'-Tri-CB, 2,2',5',5'-Tetra-CB, 2,2',4,5',5'-Penta-CB, 2,2',3,4,4',5'-Hexa-CB, 2,2',4,4',5,5'-Hexa-CB, 2,2',3,4,4',5,5'-Hepta-CB

Tab. 1: leichtflüchtige CKWs, HCH, PCBs und Chlorbenzole [mg/kg]

| Parameter | Anzahl der Isomere | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | Nachweisgrenze pro Einzelstoff |
|------------------------|--------------------|-----|-------|-------|-------|-------|--------------------------------|
| Monochlorphenole | 3 | 20 | < NWG | < NWG | < NWG | < NWG | 0,2 - 0,5 |
| Dichlorphenole | 6 | 373 | < NWG | < NWG | < NWG | < NWG | 0,1, 0,2 |
| 2,4,5-Trichlorphenol | 1 | 534 | < NWG | < NWG | < NWG | 0,3 | 0,1 |
| 3,4,5-Trichlorphenol | 1 | 11 | < NWG | < NWG | 0,2 | < NWG | 0,1 |
| restl. Trichlorphenole | 4 | 10 | < NWG | < NWG | < NWG | < NWG | 0,1, 0,2 |
| Tetrachlorphenole | 3 | 5,6 | < NWG | < NWG | < NWG | < NWG | 0,1 |
| Pentachlorphenol | 1 | 2,5 | < NWG | < NWG | < NWG | 0,1 | 0,1 |
| Summe Chlorphenole | 19 | 956 | | | | | |

NWG = Nachweisgrenze

Tab. 2: Chlorphenole [mg/kg]

| Parameter | Probe 1 | Proben 2 - 5 | Nachweisgrenze pro Einzelstoff |
|--|-----------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|
| 2,3,7,8-Tetra-CDD andere Tetra-CDD | 42 46 | < NWG < NWG | 0,1 0,1 |
| 1,2,3,7,8-Penta-CDD andere Penta-CDD | 13 243 | < NWG < NWG | 0,1 0,1, 0,2 |
| 1,2,3,4,7,8-Hexa-CDD 1,2,3,6,7,8-Hexa-CDD 1,2,3,7,8,9-Hexa-CDD andere Hexa-CDD | 82 375 154 1.397 | < NWG < NWG < NWG < NWG | 0,1, 0,2 0,1, 0,2 0,2 0,2 |
| 1,2,3,4,6,7,9-Hepta-CDD 1,2,3,4,6,7,8-Hepta-CDD | 1.890 3.765 | < NWG < NWG | 0,2 0,2 |
| Octa-CDD | 11.139 | < NWG | 0,2, 0,3 |
| Summe Poly-CDD | 19.146 | | |
| 2,3,7,8-Tetra-CDF andere Tetra-CDF | 0,6 394 | < NWG < NWG | 0,1 0,1 |
| 1,2,3,7,8-/ 1,2,3,4,8-Penta-CDF 2,3,4,7,8-Penta-CDF andere Penta-CDF | 78 53 1.184 | < NWG < NWG < NWG | 0,1, 0,2 0,1, 0,2 0,1, 0,2 |
| 1,2,3,4,7,8-/ 1,2,3,4,7,9-Hexa-CDF 1,2,3,6,7,8-Hexa-CDF 1,2,3,7,8,9-Hexa-CDF 2,3,4,6,7,8-Hexa-CDF andere Hexa-CDF | 800 n.a. 122 2.836 | < NWG < NWG < NWG < NWG | 0,1, 0,2 0,2 0,1, 0,2 0,2 |
| 1,2,3,4,6,7,8-Hepta-CDF 1,2,3,4,7,8,9-Hepta-CDF andere Hepta-CDF | 1.664 298 1.216 | < NWG < NWG < NWG | 0,2 0,2 0,2 |
| Octa-CDF | 2.191 | < NWG | 0,3 |
| Summe Poly-CDF | 10.837 | | |
| Summe Poly-CDD/-CDF | 29.983 | | |

NWG = Nachweisgrenze n.a. = nicht auswertbar

Tab. 3: PCDDs/PCDFs [$\mu\text{g}/\text{kg}$]

Die Analytik wurde von der Ergo-Forschungsgesellschaft, Hamburg, durchgeführt; die Ergebnisse sind in den Tab. 1 - 3 zusammengefaßt.

Die Einzelstoffanalytik zeigt, daß in den dechlorierten Ölfasen und im Schlamm die Konzentrationen für leichtflüchtige CKWs, HCH, PCBs, Chlorbenzole und PCDDs/PCDFs unterhalb der Nachweisgrenze für die jeweilige Einzelsubstanz lagen. Lediglich einzelne Chlorphenole (Tab. 2) wurden in Probe 4 (0,2 mg/kg 3,4,5-Trichlorphenol) und Probe 5 (0,3 mg/kg 2,4,5-Trichlorphenol, 0,1 mg/kg Pentachlorphenol) in Konzentrationen um die Nachweisgrenze (0,1 mg/kg) nachgewiesen. Insbesondere die Ergebnisse der direkt miteinander vergleichbaren Proben 1 und 2 verdeutlichen die vollständige Dechlorierung.

6. Schluß

Der Pilotversuch hat gezeigt, daß das Natrium-Verfahren zur Behandlung chlororganischer Substanzen in Sickerölen aus Altlasten geeignet ist. Unabhängig vom Ausgangsgehalt können für die Einzelsubstanzen Endwerte erreicht werden, die an oder unter der jeweiligen Nachweisgrenze liegen.

Erkenntnisse zur verfahrenstechnischen Verbesserung der Anlage, insbesondere zur Erhöhung des Durchsatzes, wurden gewonnen.

Bei den Kosten für die Behandlung einer größeren Sickerölmenge, mit den hier vorliegenden Chlor- und Restwassergehalten, ist derzeit von ca. 5.000 DM/m³ auszugehen. Mitberücksichtigt sind dabei der An- und Abtransport der Anlage, der Chemikalienverbrauch (Natrium, Dispergieröl, Stickstoff, Propan etc.) und die Beseitigung der Reaktionsprodukte. Eingeflossen sind auch die Personalkosten, deren Gesamthöhe entscheidend vom Durchsatz der Anlage (hier max. 2 m³/d) abhängig ist. Der Durchsatz erhöht sich bei Ölen

mit geringeren Chlor- und Restwassergehalten. Verringerte Personal- und Anlagenkosten sowie ein Minderverbrauch an Chemikalien reduzieren die Kosten dann erheblich.

Die Kosten für die Beseitigung der Reaktionsprodukte können vermieden werden, wenn daraus wieder Rohstoffe gewinnbar wären. Zu diesem Zweck werden derzeit kleinere Mengen aus dem Pilotversuch mit der Wirbelschichtpyrolyse an der Universität Hamburg untersucht.

7. Literatur

- /1/ Umweltbehörde Hamburg, Amt für Altlastensanierung (Hrsg.): Sanierung der Deponie Georgswerder. 1988
- /2/ Fremdling, H., Hein, P., Kilger, R., Marg, K., Wernicke, G.: Fassung und Behandlung der Flüssigkeiten aus der Deponie Georgswerder. Wasser u. Boden 41 (1989), S. 521-526
- /3/ Götzt, R.: Chemismus der dioxinhaltigen Sickeröle der Deponie Georgswerder/Hamburg. Müll u. Abfall 1986, 2
- /4/ Die Untersuchungen wurden zwischen 1983 und 1988 von den Hamburger Firmen Ergo und Natec sowie vom Amt für Umweltuntersuchungen der Hamburger Umweltbehörde durchgeführt.
- /5/ Kilger, R.: Grundverfahren für die Behandlung nichtwässriger Flüssigkeiten aus Altlasten - Überblick. In: Handbuch der Altlastensanierung (Hrsg. Franzius, V., Stegmann, R., Wolf, K.), Beitrag 5.4.3.3.0. Heidelberg: R.v. Decker's Verlag 1988

/6/ Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie (Hrsg. Müller, E.). 4. Aufl., Bd. 5/1a ("Kohlenwasserstoffe"), 347 u. 480 sowie Bd. 8/1 ("Metallorganische Verbindungen"), 389 u. 486. Stuttgart: G. Thieme Verlag 1970

/7/ Abbau organischer Chlorverbindungen. Wasser, Luft u. Betrieb 10/1987, 63

/8/ Degussa AG: Pilotversuch zur Dechlorierung von Sickeröl der Altdeponie Hamburg-Georgswerder mit dem Degussa-Natrium-Verfahren. Hanau 1989

/9/ Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie: Natrium. Merkblatt M 019, 5/1984

/10/ Baubehörde Hamburg: Arbeitsschutz-Handbuch für die Deponie Georgswerder mit Merkblättern. 1986