

Nebenprodukte bei der Nitrierung von Aromaten und deren Beseitigung durch Abwasserbehandlung*

Von ROBERT ANGST und MAX BREM

Forschungs- und Entwicklungsabteilung der Schweizerischen Sprengstoff-Fabrik AG, Dättlikon AG

Professor August Guyer gewidmet

Summary

One of the most delicate problems of purifying waste water is undoubtedly the treatment of such waters emanating from nitric operations, particularly in connection with TNT manufacturing.

Thorough and careful investigations focussing on the nature of sewage substances and its concentration preceded hard development work relating to the adsorption process of activated carbon. Of course, analytical methods of control had to be elaborated, too.

Since no doubt existed about the inefficacy of microbiological purification methods, chemical processes were modified and improved to such an extent as to reduce the formation of by-products during nitration as much as possible in order that they appear in the waste water in a high concentration. Thus, the highly concentrated by-products can easily be conveyed to the adsorption process of activated carbon.

Waste waters from nitration operations can completely and continually be decolourized and deprived from sewage substances by means of percolation through granulated activated carbon. One m³ of waste water requiring 1 to 2 kg of activated carbon, this procedure proves to be more economical than that of total evaporation.

Einleitung

Die Reinigung der intensiv rotgefärbten, widerwärtigen Abwässer aus der Trotylfabrikation ist wohl eines der schwierigsten Probleme auf dem Gebiete der Reinigung industrieller Abwässer. Neben dem enorm fischtoxischen α -Trinitrotoluol enthalten diese Abwässer die durch Sulfitbehandlung chemisch umgewandelten isomeren, asymmetrischen Trinitrotoluole in Form von Natriumsalzen der Dinitrotoluolsulfosäuren.

Da das Trinitrotoluol durch stufenweise Nitrierung von Toluol hergestellt wird und auch die Mononitro- und Dinitrostufe einer abwasserintensiven Alkaliwäsche unterworfen werden, muß das Problem der Abwässer aus einem Nitrierbetrieb in seiner Gesamtheit betrachtet werden, zumal in den letzten Jahren eine deutliche Verlagerung von Sprengstoffen auf chemische Zwischenprodukte und damit auf die Mono- und Binitrierung von Toluol, Xylole, höheren Homologen und substituierten Aromaten unverkennbar ist.

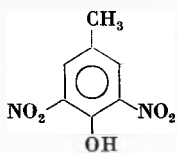
Die Kenntnis der entstehenden Nebenprodukte bei der Nitrierung von Aromaten und der Zusammensetzung der anfallenden Abwässer ist daher für jegliche Abwasserreinigungsmaßnahme von grundlegender Bedeutung.

1. Nebenprodukte bei der Mononitrierung von Aromaten

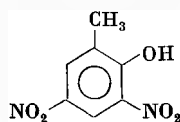
Bereits bei der Nitrierung von *Benzol*, welche praktisch quantitativ verläuft, treten als Nebenprodukte etwas *m*-Dinitrobenzol, Spuren von Dinitrophenol und geringe Mengen pechartiger Substanzen auf.

Durch Nitrierung von *Toluol* mittels einer Nitriersäure mit 28 bis 32% HNO₃ und 52 bis 56% Schwefelsäure entstehen die drei isomeren Nitrotoluole stets nebeneinander mit Ausbeuten von 97% der Theorie. Je nach Arbeitsbedingungen fallen 0,5 bis 1,5 Gew.-% laug unlösliche Nebenprodukte an, welche bei der destillativen Auftrennung der Isomeren zu Explosionen Anlaß geben können. Aus den alkalischen Waschwässern konnten die nachstehenden Verbindungen isoliert und identifiziert werden:

* Eingegangen am 6. April 1967.



75 bis 90%
3,5-Dinitro-1-methyl-
4-oxybenzol
Smp. 82 bis 83°



10 bis 25%
3,5-Dinitro-1-methyl-
2-oxybenzol
Smp. 85 bis 89°

Die bei der Nitrierung von höhern, alkylierten Aromaten isolierten Nebenprodukte sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt. Daraus ist ersichtlich, welche Art von Verbindungen im Abwasser des Nitrierbetriebes zu erwarten sind.

Tabelle 1. Isolierte Nebenprodukte bei der Nitrierung von Aromaten

Edukt	Isolierte Nebenprodukte bei der Mononitrierung ¹
<i>o</i> -Xylol	3,5-Dinitro-4-oxy-1,2-dimethylbenzol 5-Nitro-4-oxy-1,2-dimethylbenzol 4,5-Dinitro-1,2-dimethylbenzol
<i>p</i> -Xylol	<i>p</i> -Tolualdehyd <i>p</i> -Toluylsäure
Tetralin	5,7-Dinitro-6-oxytetralin 7-Nitro-6-oxytetralin
<i>m</i> -Kresol	2,6-Dinitro- <i>m</i> -kresol 2,4-Dinitro- <i>m</i> -kresol 2-Methyl-1,4-benzochinon

Der nächste Schritt bestand nun darin, abzuklären, welche Faktoren für die Bildung der nitrophenolischen Körper verantwortlich sind, mit dem Ziel, jene Bedingungen zu finden, durch welche diese abwasserbelastenden Nebenkörper auf ein Minimum reduziert werden könnten.

Diese systematische Untersuchung wurde bei der Mononitrierung von *o*-Xylol durchgeführt und als über-

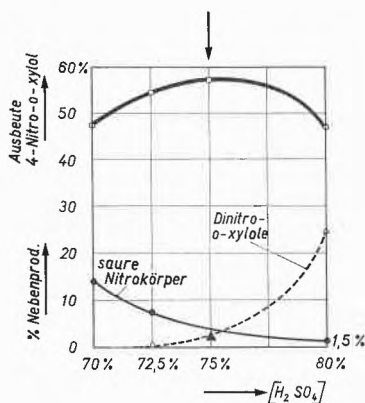


Abb. 1. Bildung von Nebenprodukten bei der Mononitrierung von *o*-Xylol in Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration

¹ Diese Angaben verdanken wir Herrn ROBERT BRUNNER; die diesbezüglichen Arbeiten gehen zum Teil bis ins Jahr 1939 zurück.

raschende Tatsache festgestellt, daß allein die Schwefelsäurekonzentration einen maßgebenden Einfluß auf die Bildung der nitrophenolischen, sauren Nitroverbindungen hat, wobei die Entstehung von Dinitroxylolen entgegengesetzt verläuft. Während die Bildung von Dinitrokörpern bei niedriger Schwefelsäurekonzentration gänzlich verhindert werden kann, läuft der Gehalt an nitrophenolischen Verbindungen gegen einen Grenzwert von 1,5%. Bei optimalen Ausbeuten an 4-Nitro-*o*-xylol wird das Abwasser mit 4% sauren Nitrokörpern belastet.

Für die Abwassersanierungsmaßnahmen ist wesentlich, daß die nitrophenolischen, wasserlöslichen Verbindungen durch Verfahrensänderung nicht eliminiert werden können. Hingegen ist es durch innerbetriebliche Maßnahmen gelungen, die Menge auf ein Minimum zu beschränken, indem bei optimaler Schwefelsäurekonzentration nitriert und aus den konzentrierten, alkalischen Waschwässern durch Ansäuern die Hauptmenge der Nitrophenole als brennbares Öl abgeschieden wird.

Ebenso konnte bei der Herstellung von Trinitrotoluol eine wesentliche Verbesserung der Abwasserverhältnisse erreicht werden. An Stelle des althergebrachten Verfahrens der Sulfidbehandlung zur Elimination der asymmetrischen Isomeren ist die Kristallisation aus Salpetersäure getreten, und damit sind die bordeauxrot gefärbten Abwässer verschwunden.

2. Abwasseruntersuchung

Neben der mengenmäßigen Erfassung der anfallenden Abwässer aus dem Nitrierbetrieb war auch eine qualitative und womöglich quantitative Analyse der Abwasserinhaltsstoffe notwendig.

Neben der Bestimmung von pH-Wert, optischer Dichte, Abdampfdruckstand und *cod*-Wert hat sich die nachstehend skizzierte Analysenmethode in der Praxis gut bewährt.

- *Wasserdampf-flüchtige Anteile*: Die Abwasserprobe wird neutralisiert und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wird mittels Äther extrahiert und der Extrakt gaschromatographisch untersucht.
- *Extraktion*: 200 ml saures Abwasser werden mit 100 ml Benzol im Extraktionsapparat 48 Stunden lang extrahiert und der Anteil benzollöslicher Verbindungen in mg/l angegeben.
- *Säulenchromatogramm*: Zur Auftrennung der neutralen und sauren Nitrokörper, wird der Benzolextrakt an 25 g Alox chromatographiert. Die neutralen Nitrokörper werden mit Benzol, die nitrophenolischen Verbindungen mit Äthanol/Ammoniak eluiert.
- *Papierchromatogramm*: Die sauren Nitrokörper werden in einem zweidimensionalen Papierchromatogramm vollständig aufgetrennt und mit Testsubstanzen identifiziert. Eine halbquantitative Auswertung kann anhand eines eindimensionalen 15-cm-Chromatogramms mittels Auswertzusatz zum Zeiß-Spektralphotometer PMQ-II erfolgen.
- *Kolorimetrische Bestimmung von α -Trinitrotoluol*: Die Benzoleluate des Aloxchromatogramms werden durch Azeotropdestillation in eine wässrige Phase übergeführt und nach Zusatz von alkalischem Sulfiteagens bei 505 m μ kolorimetrisch ausgemessen. Mittels Eichkurven und Testlösung wird der Gehalt an α -Trinitrotoluol ermittelt.

- *Dünnschichtchromatogramm*: Das Benzoleluat mit den neutralen Nitrokörpern kann mittels Dünnschichtchromatographie oder auf acetyliertem Papier aufgetrennt werden, wobei die isomeren Tri- und Dinitrotoluole nachgewiesen werden können.

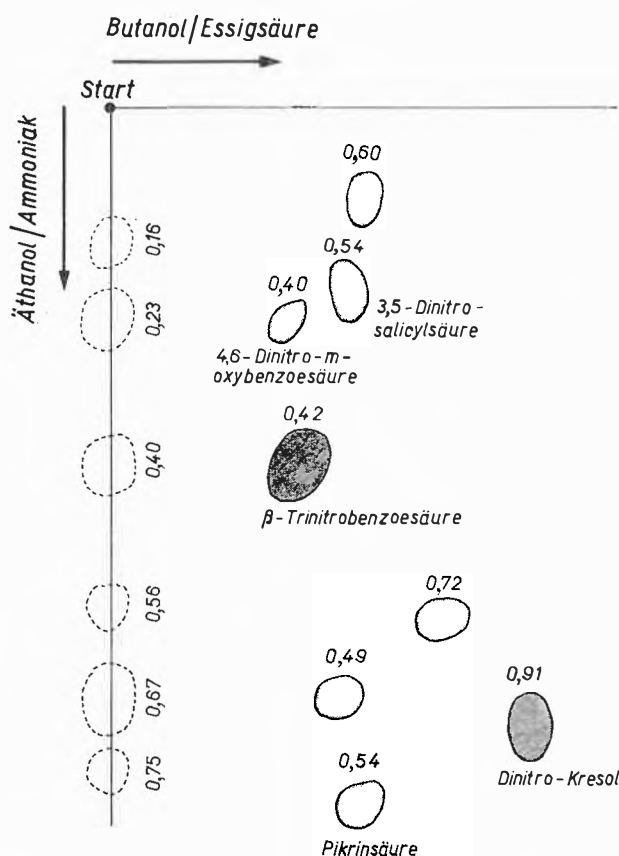


Abb. 2. Zweidimensionales Papierchromatogramm der sauren Nitrokörper. Fließmittel: Butanol/Eisessig und Äthanol/Ammoniak

Mit dieser Analysenmethode konnten *weitere Inhaltsstoffe* des Abwassers identifiziert und halbquantitativ bestimmt werden; es handelt sich um:

4,6-Dinitro-*m*-oxybenzoesäure
3,5-Dinitrosalicylsäure
β-Trinitrobenzoesäure
Pikrinsäure
3,4-Dinitrotoluol
β-Trinitrotoluol
γ-Trinitrotoluol

neben drei weiteren, noch nicht identifizierten sauren Nitrokörpern.

3. Mikrobiologische Abbauprobversuche²

Es sollte zunächst geprüft werden, wie sich das intensiv gelbgefärbte Abwasser der Nitrierbetriebe in einer kommunalen Kläranlage verhalten würde. Zu diesem

² Die Durchführung dieser Untersuchung verdanken wir Herrn PD Dr. WUHRMANN, EA WAG.

Zwecke wurde das Abwasser neutralisiert und in einer Verdünnung von 1 : 50 mit Abwasser der Stadt Zürich auf einer Modellanlage im Werdhölzli der biologischen Reinigung unterworfen. Es konnte unter den angewandten Versuchsbedingungen keine Störung der Belebtschlammanlage festgestellt werden. Wie aus der Untersuchung des Abflusses der Modellanlage hervorging, waren bezüglich *Farbe* und *Toxizität* gegenüber Forellen keine merklichen Veränderungen zu verzeichnen. Der Gehalt an benzollöslichen, *organischen* Substanzen betrug noch 10 bis 30 mg/l gegenüber einer Konzentration von 20 bis 50 mg/l im verdünnten, unbehandelten Abwasser. Das α-Trinitrotoluol ließ sich im mikrobiologisch abgebauten Abwasser mit 0,3 bis 0,5 mg/l gerade noch analytisch nachweisen, während die Anfangskonzentration 2,4 bis 4,4 mg/l betrug. Bei den sauren Nitrokörpern konnte ein vollständiger Abbau der β-Trinitrobenzoesäure beobachtet werden, wogegen eine ganze Reihe von weiteren Körpern vollständig unverändert blieben.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die mikrobiologische Reinigung der Abwässer aus einem Nitrierbetrieb in Kombination mit häuslichen Abwässern keine Veränderung bezüglich Toxizität und Farbe bewirkt, hingegen ein spezifischer Abbau von α-Trinitrotoluol und β-Trinitrobenzoesäure eintritt. Eine Zuleitung dieses industriellen Abwassers erwies sich daher als vollkommen sinnlos, weshalb nach einer andern Reinigungsmöglichkeit gesucht werden mußte.

4. Abwasserreinigung durch Absorption an Aktivkohle

Nach der technischen Realisierung verschiedener wirksamer Vorbehandlungen betrugen die täglich anfallenden Mengen an Abwasser aus dem Nitrierbetrieb noch 60 bis 80 m³ mit folgenden typischen, durchschnittlichen Daten:

pH-Wert	1,6
Optische Dichte bei 400 mμ, Verdünnung 1 : 10	0,100 bis 0,800
Benzolextrakt	750 mg/l
α-Trinitrotoluol	10 mg/l
COD-Wert	2320 mg/l

Orientierende Tastversuche an diesem Abwasser zeigten, daß durch Behandlung mit 0,5 bis 1,0 Gew.-% pulverisierter Aktivkohle eine signifikante bis vollständige Entfärbung erreicht werden kann.

Auf Grund von eingehenden theoretischen, verfahrenstechnischen und auch wirtschaftlichen Studien resultierte die Erkenntnis, daß ein Adsorptionsverfahren an Aktivkohle zur Zeit wohl die einzig brauchbare und wirksame Methode darstellt, um eine endgültige Sanierung der Abwasserverhältnisse zu erreichen.

Bei der Adsorption einer flüssigen Phase an einem festen Adsorbens sind drei verschiedene Verfahrensprinzipien anwendbar:

- Das *Batch-Verfahren* oder die Kontaktadsorption, wobei das Adsorbens in Pulverform mit der Lösung vermischt und die Suspension anschließend in eine feste Phase (beladenes Adsorbens) und eine flüssige Phase aufgetrennt wird.
- Die *Perkolation* oder Festbettadsorption als halbkontinuierliches Verfahren. Vom Abwasser aus betrachtet ist das Verfahren kontinuierlich, während die beladene feste Phase chargenweise ausgetauscht werden muß.
- *Vollkontinuierliches Verfahren*, bei welchem auch die feste Phase bewegt wird. Diese Methode ist zwangsläufig mit einem hohen und komplizierten apparativen Aufwand verbunden.

Die Adsorption ist ein relativ rasch ablaufender physikalischer Vorgang, welcher wenigstens in zwei Stufen erfolgt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt zur Einstellung des Gleichgewichtszustandes bildet die Diffusion des Adsorbates von der Aktivkohlenoberfläche zum Adsorptionsgebiet im Innern des Partikels. Durch die Erhöhung der Temperatur kann die Diffusionsgeschwindigkeit gesteigert werden. In der Praxis empfiehlt es sich jedoch, die Temperatur nur soweit zu erhöhen, als zur Erreichung einer Viskosität von 6 Centipoise notwendig ist, weil andernfalls eine Abnahme der Beladungskapazität der Kohle in Kauf genommen werden muß. Hingegen ist der Einfluß des pH-Wertes ganz enorm; es zeigte sich, daß stark mineralisaure Abwässer weit besser entfärbt werden als vorneutralisierte Proben. Die Verteilung des Adsorbates zwischen Lösung und Adsorbens im Gleichgewichtszustand und unter isothermen Bedingungen wird in ihrer graphischen Darstellung als *Adsorptionsisotherme* bezeichnet.

Da in der Abwassertechnik verdünnte Lösungen und begrenzte Konzentrationsbereiche vorliegen, resultieren gewöhnlich lineare Isothermen, welche dem Gesetz von FREUNDLICH gehorchen:

$$\frac{x}{m} = K \cdot c^{1/n} \quad \text{oder} \quad \log \frac{x}{m} = \log k + \frac{1}{n} \log c$$

x = Menge des adsorbierten Farbstoffes

$\frac{m}{x}$ = Gewicht im Gleichgewicht (Menge des adsorbierten Farbstoffes pro Gewichtseinheit der Aktivkohle)

c = Gleichgewichtskonzentration in der Lösung nach der Adsorption

K und n = Konstanten

Die Konzentrationsbestimmungen können in erster Annäherung und sehr rasch durch Messung der *optischen Dichte* bei einer Schlüsselwellenlänge von 400 m μ vorgenommen werden, da bei den praktisch vorliegenden Konzentrationen das Lambert-Beersche Gesetz als erfüllt betrachtet werden kann und die Abwasserinhaltsstoffe ähnliche Adsorptionsspektren aufweisen.

Die Aufnahme und Auswertung der Adsorptionsisothermen liefert bei einem Arbeitsaufwand von zwei Stunden wertvolle praktische Daten. Für jede Anfangskonzentration und jeden gewünschten Entfärbungsgrad

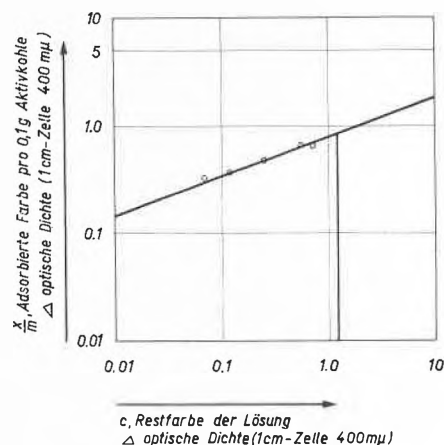


Abb. 3. Typische Adsorptionsisotherme. Aus der Isotherme berechneter Aktivkohlebedarf bei einer optischen Dichte von 1,24 = 280 g/m³ Abwasser

kann die maximale Adsorptionskapazität einer Kohle berechnet werden. In der Beurteilung verschiedener, handelsüblicher Entfärbungskohlen resultieren sehr exakte Zahlen über die relative Wirtschaftlichkeit.

Nachdem eine Vielzahl von Kohlen mit einem typischen Abwasser getestet worden waren und sowohl eine brauchbare Pulverkohle als auch eine gekörnte Kohle gefunden worden war, galt es, die Entscheidung für eines der möglichen Verfahrensprinzipien zu treffen. Aus grundsätzlichen theoretischen Überlegungen ging hervor, daß für das Kontaktverfahren mit pulverisierter Kohle aus ökonomischen Gründen eine mehrstufige Adsorption angewendet werden muß, während beim Perkulationsverfahren das Problem der Materialtransportzone nach einer Anordnung von mehreren Kolonnen in Serie ruft.

Die experimentellen Arbeiten wurden alsdann in beiden Richtungen aufgenommen, wobei sich das Perkulationsverfahren gegenüber einem zweistufigen Kontaktverfahren im Verlauf der Versuche immer mehr in den Vordergrund drängte. Entscheidend war die Tatsache, daß auf dem Markt eine gekörnte Adsorptionskohle³ gefunden wurde, welche für das spezifische Problem der Abwasserreinigung hervorragende Eigenschaften aufweist.

Die Leistungsfähigkeit des Perkulationsverfahrens unter Einsatz der CAL-Adsorptionskohle wurde in einer Modellanlage mit dem täglich anfallenden Abwasser aus dem Nitrierbetrieb geprüft und dabei die verfahrenstechnischen Daten für die Konzeption der Großanlage und Kolonnenkonstruktion ermittelt.

Die Versuchsanlage (Abb. 4) bestand im wesentlichen aus drei in Serie geschalteten Adsorptionskolonnen aus 18/8/2,5-Stahl von 100 mm Durchmesser und einer Länge von je 1500 mm. Jedes Rohr wurde mit 5,5 kg

³ Lieferant der Adsorptionskohle Typ CAL: Pittsburgh Activated Carbon Company.

gekörnter Adsorptionskohle beschickt und durch Rückspülung mit Heißwasser entgast.

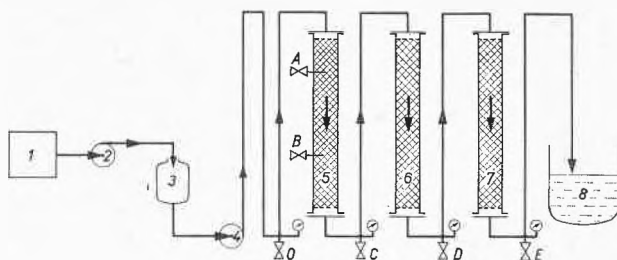


Abb. 4. Schematisches Fließbild der Modellanlage. Die Kolonnen wurden mit 30 Liter Abwasser pro Stunde beschickt, was einer Belastung von $4,0 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ entspricht, wobei bis zum Durchbruch aller drei Kolonnen gefahren wurde. Die an verschiedenen Probestellen vorgenommenen Konzentrationsbestimmungen durch Messung der optischen Dichte sind in Abb. 5 wiedergegeben

Die Versuche zeigten indessen, daß beim Durchbruch der ersten Kolonne (bei 1,5 m Kohleschicht) aus der dritten Kolonne kein vollständig farbloses Abwasser mehr abfließt. Dies bedeutet, daß eine Gesamtbettiefe von 4,5 m für die Maximalausnützung der Kohle nicht ausreicht.

Hingegen konnte im praktischen Dauerbetrieb gezeigt werden, daß weitgehende Konzentrations- und Belastungsschwankungen (bis maximal $16 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$) ja selbst längere Betriebsunterbrüche kein Wirkungsabfall im Adsorptionsvermögen verursachen. Die Adsorptionsanlage braucht ferner keine besondere Wartung und ist kaum störanfällig.

Auf Grund der sehr eindeutigen und vielversprechenden Versuchsergebnisse wurden Planung und Bau einer *Aktivkohle-Adsorptionsanlage* für 120 m^3 Abwasser pro Tag an die Hand genommen. Es ist vorgesehen, in einem

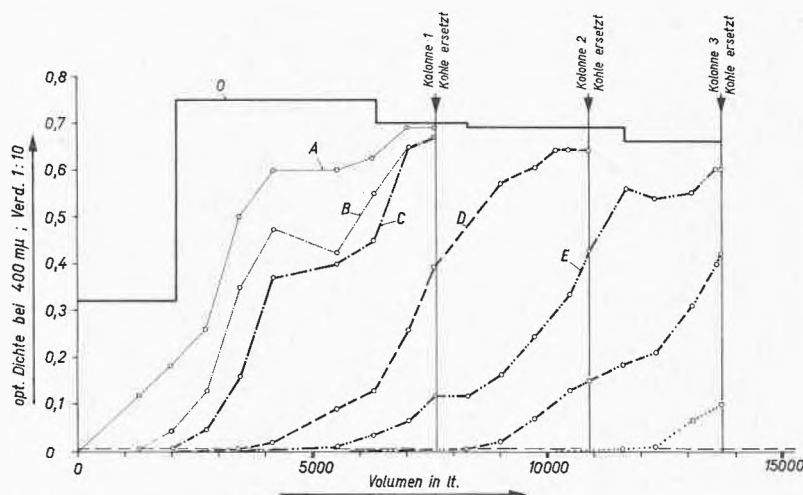


Abb. 5. Kontinuierliche Abwasserreinigung mittels Modellanlage. Optische Dichte in Funktion des durchgesetzten Abwasservolumens, gemessen an verschiedenen Entnahmestellen A bis F

Die Versuchsperiode fiel zufälligerweise mit dem Anfall von extrem hochbelastetem Chemieabwasser zusammen, wobei die Wirksamkeit und Überlegenheit des Perkolationsverfahrens deutlich zur Geltung kam. Das stark gelbgefärbte Abwasser wies im Durchschnitt eine optische Dichte von 0,560 (1-cm-Zelle, Verdünnung 1:10 bei $400 \text{ m}\mu$) auf, und der Bedarf an Aktivkohle für vollständige Entfärbung ergab folgende Zahlen:

nach Adsorptionsisotherme	970 g/m ³ Abwasser
nach Perkolationsversuch in der Modellanlage	1120 g/m ³
im Kontaktverfahren mit pulverisierter Aktivkohle	8000 g/m ³

zwei- bis dreimonatigen Zyklus mit vier Kolonnen von 6 m Länge und 130 mm Durchmesser zu fahren, wobei jede Kolonne 3 t Adsorptionskohle enthält und das Abwasser vollständig entfärbt wird. Wegen des Sprengstoffcharakters der adsorbierten Abwasserinhaltsstoffe ist eine Regeneration der beladenen Aktivkohle aus Sicherheitsgründen nicht zu verantworten. Es muß daher mit Kosten für die Adsorptionskohle von 1 bis 4 Franken pro m³ Abwasser gerechnet werden. Die Reinigungskosten für dieses hochbelastete Industrieabwasser nach dem entwickelten Aktivkohle-Adsorptionsverfahren dürften zwischen dem Kostenaufwand für die biologische Reinigung und dem der Vakuumeindampfung mittels Tauchbrenner liegen.