

# Stickstoffverbindungen im Tunnel-Abwasser

Nitrifikation und Denitrifikation



GSA - UMWELTECHNIK KG

[www.gsa-umwelttechnik.at](http://www.gsa-umwelttechnik.at)

[office@gsa-umwelttechnik.at](mailto:office@gsa-umwelttechnik.at)

15.06.2013

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>AUFTRETENDE STICKSTOFFVERBINDUNGEN</b>	<b>3</b>
1.1	SPRENGSTOFFE UND SAUERSTOFFBILANZ	4
1.2	STICKSTOFFKREISLAUF	5
1.3	WAS IST DARAN GEFÄHRLICH	5
<b>2</b>	<b>BEHANDLUNGSMETHODEN – PRINZIP „KLASSISCH, BIOLOGISCH“ Z.B. KLÄRANLAGE</b>	<b>6</b>
2.1	NITRIFIKATION, NITRIFIZIERUNG (NITRIFICATION)	6
2.2	DENITRIFIKATION (DENITRIFICATION)	7
<b>3</b>	<b>ANLAGENARTEN IN DER PRAXIS</b>	<b>8</b>
3.1	BIOLOGISCH	8
3.2	CHEMISCH	8
3.2.1	<i>Oxidativer Nitritabbau mit Hypochlorit <math>OCI</math></i>	8
3.2.2	<i>Nitritabbau mit Wasserstoffperoxid <math>H_2O_2</math></i>	9
3.3	OZON $O_3$ INJEKTION	9
3.4	ELEKTROLYSE	10
3.5	UVOX-VERFAHREN	10
3.6	WEITERE MÖGLICHKEITEN	11
<b>4</b>	<b>FAZIT</b>	<b>12</b>
<b>5</b>	<b>LITERATUR/NACHWEISE</b>	<b>14</b>
5.1	INTERNETQUELLEN UND -LINKS	14

# 1 Auftretende Stickstoffverbindungen

Stickstoffverbindungen (Stickstoff N<sub>2</sub>) entstehen beim Sprengbetrieb und zwar bei der Umsetzung von Ammonitrat - ein Bestandteil der am häufigsten eingesetzten zivilen Sprengstoffe (z.B. Gelatinöse-Sprengstoffe im Tunnelbau).



Häufig treten folgende Stickstoffverbindungen im Zuge der Sprengungen auf (Ordnung nach deren aufsteigenden Oxidationsstufen):

- Stickstoff N<sub>2</sub> - Ausgangsprodukt
- Nitrat NO<sub>3</sub><sup>-</sup> entsteht durch die Dissoziation von nicht umgesetzten Ammonitrat in Wasser. Ammonitrat besitzt eine sehr gute Löslichkeit in Wasser und dissoziiert bei Kontakt in Ammoniumionen und Nitrationen  

$$\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$$
 Weiters entsteht Nitrat durch die erste Stufe der Nitrifikation von NH<sub>3</sub> durch Bodenbakterien (Nitrosomonas).  

$$\text{NH}_3 + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$$
- Nitrit NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (toxisch) entsteht durch die zweite Stufe der Nitrifikation von NH<sub>3</sub> (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) durch Bodenbakterien (Nitrobacter).  

$$2 \text{NO}_2^- + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_3^-$$
- Ammoniak NH<sub>3</sub> ist ein wasserlösliches Gas, das unter wässrigen Bedingungen als schwache Base wirkt.  

$$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$$
 Die Entstehung von Ammoniak in den Sprengschwaden ist darauf zurückzuführen, das Ammoniumionen NH<sub>4</sub><sup>+</sup> durch nicht vollständig umgesetztes Ammonitrat im stark basischen Wasser als NH<sub>3</sub> wieder ausgetrieben werden [1].
- Ammonium NH<sub>4</sub><sup>+</sup> und Ammoniak NH<sub>3</sub> sind das konjugierte Säure/Base-Paar.

Die Parameter und zugehörigen Grenzwerte sind etwa im Bundesgesetzblatt bzw. in einer Verordnung festgesetzt und werden sukzessive angepasst -

*Begrenzung von Abwasseremissionen aus der physikalisch-chemischen oder biologischen Abfallbehandlung (AEV Abfallbehandlung)*

## Messbar im Labor oder Online

Onlinemessung mit ionenselektiven Elektroden (ISE), NH<sub>3</sub> Messung mittels Photoionisationsdetektor, Spektrometrie (UV) - mehrstrahl-Absorptionsphotometer als Tauchsonde - Messsonden für die Onlinemessung.

Qualitativer NO<sub>2</sub><sup>-</sup> Nachweis mittels Farbreaktion durch Bildung eines Azofarbstoffes (auch als Analysator)

Diverse „Handmessgeräte“ – diese müssen ohnehin auch als Kontrolle für die Onlinemessung bereitliegen.

## 1.1 Sprengstoffe und Sauerstoffbilanz

Im Tunnelbau werden bisher überwiegend folgende Sprengstoffe verwendet: -

- Gelatinöse Ammonsalpeter-Sprengstoffe (Ersatz des Dynamits): Plastisch-knetbar, Lieferung erfolgt in PE-Schläuchen mit einem Durchmesser von ca. 30 mm und Längen bis 700 mm.
- Pulverförmige Ammonsalpeter-Sprengstoffe: Lieferform in Patronen, Sprengstoff ist feuchtigkeitsempfindlich (hygroskopische Eigenschaften). Patronierte Sprengstoffe haben stets einen um circa 10 mm kleineren Durchmesser als das Bohrloch.
- Emulsionssprengstoffe: Gemische aus Öl (Brennstoff) und Salzlösungen (Sauerstoff). Lieferung entweder als pumpfähiger Sprengstoff oder in Patronenform. Im Vergleich zu gelatinösen Sprengstoffen besitzen sie etwas geringere Sprengleistung, jedoch weniger toxische Bestandteile in den Schwaden, wodurch sich die Lüftungszeiten verkürzen (Einsatz z.B. beim Bau des Gotthard-Tunnels).

Charakteristiken für Sprengstoffe im Tunnelbau	Gelatinöse	ANFO	Slurries	Emulsionen
Einsatz	Universell	Nur bedingt	Universell	Universell
Stoffdichte	1,5 g/ml (hohe Energiedichte)	0,89 mg/l	1,2 g/ml	1,15-1,2 g/ml
Schwadenvolumen	Hoch	Hoch	hoch	Mittel
Detonationsgeschwindigkeit	Mittel	Gering	gering	Hoch
Wasserfest	Ja	Nein	Ja	Ja (sehr)
Kapselemfindlich	Ja	bedingt	Ja	Ja – bedingt
Lieferform	Nur patroniert in Papier oder Folie	lose	patroniert in Folie; pumpfähig	patroniert in Papier oder Folie; pumpfähig
Lademethode	Ladestock, Pneulader	Einblasen	Pumpen	Pumpen

**Als verbrennbare Bestandteile enthalten gewerbliche Sprengstoffe feste oder flüssige Kohlenwasserstoffe und, falls erforderlich, Aluminiumpulver. Diese Bestandteile halten die chemische Umsetzung aufrecht, während die oxidierenden Bestandteile den notwendigen Sauerstoff für die detonative Umsetzung liefern. Die sauerstoffliefernden Salze sind Ammonium- Kalium- oder Natriumnitrit [7].**

### Sauerstoffbilanz

Unter der Sauerstoffbilanz versteht man diejenige Sauerstoffmenge, die nach der vollständigen Oxidation (Produkte: CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, Stickstoff als N<sub>2</sub>) des Sprengstoffes noch übrig bleibt bzw. die fehlende Menge, die zur vollständigen Oxidation noch zusätzlich benötigt wird. Man gibt sie in Gewichtsprozent, bezogen auf den zugrundeliegenden Sprengstoff, an. Ist der Sauerstoff überschüssig im Explosivstoff vorhanden, so spricht man von positiver Sauerstoffbilanz, analog dazu kennzeichnet eine negative Sauerstoffbilanz einen Sauerstoffmangel. Um möglichst wenig giftige Explosionsschwaden zu erhalten, muss bei gewerblichen Sprengstoffen die Sauerstoffbilanz nahe Null sein; dadurch werden Reaktionsgase wie Stickoxide und Kohlenmonoxid vermieden [6].

Bei den zivilen Sprengstoffen wird eine möglichst ausgeglichene bzw. positive Sauerstoffbilanz angestrebt um die Bildung von giftigen Reaktionsprodukten (nitrosen Gase, NO NO<sub>2</sub>) zu vermeiden. Dies wird durch Beimischung von Sauerstoffträgern (wie z.B. Ammonnitrat) beeinflusst [3] [4, S247].

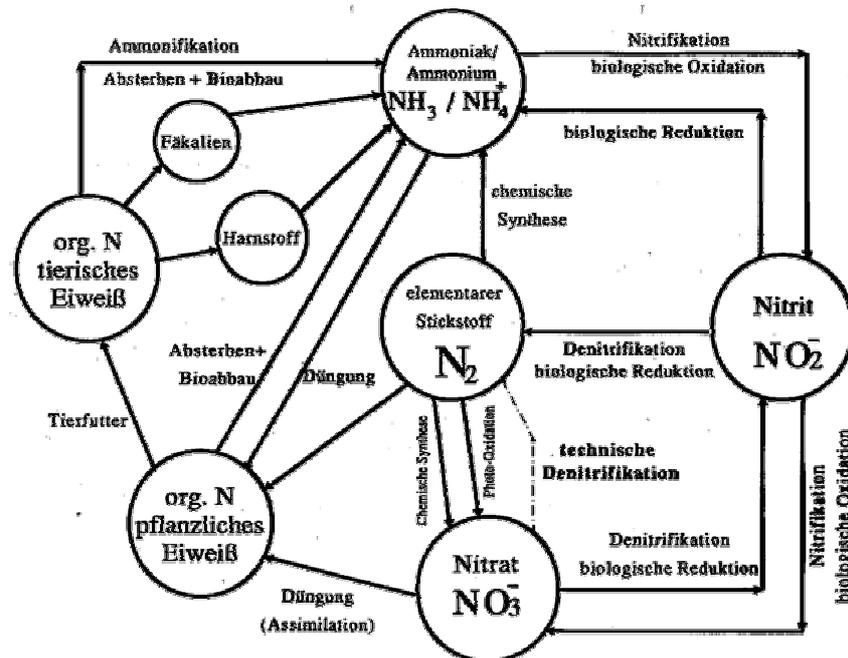
1.2 **Stickstoffkreislauf**

Abb: Stickstoffkreislauf

Siehe dazu auch die Behandlungsmethoden: Nitrifikation & Denitrifikation.

1.3 **Was ist daran gefährlich**

Nitrat ist weitgehend ungiftig, wasserlöslich und ein wichtiger Nährstofflieferant für die Pflanzen (*Landwirtschaft Stichwort Überdüngung*). Praktische Anwendung findet es als Düngemittel und als Konservierungsstoff in Lebensmitteln. Nitrat-Konzentrationen von über 10 mg/L Trinkwasser können aber bei Säuglingen zu erheblichen gesundheitlichen Beeinträchtigungen führen. Dies beruht weniger auf der Primärtoxizität des Nitrates, sondern auf der möglichen Reduktion zu Nitrit durch die im Körper ansässigen Bakterien.

Die Problematik von Nitrat im Abwasser liegt vor allem in der weiteren Reduktion zu Nitrit! Nitrit im Wasser ist für Fische gefährlich, da es abhängig vom pH-Wert als salpetrige Säure vorliegen kann. Für den Menschen besteht die Gefahr von Nitrit in der Reaktionsfähigkeit mit Eisenionen. Das Zentrale  $\text{Fe}_2^+$  im Hämoglobin kann zu  $\text{Fe}_3^+$  oxidiert werden. Dadurch ist der Sauerstofftransport im Blut nicht mehr möglich. [2] Nitrit ist ein Vor- bzw. Nebenprodukt für bestimmte Nervengas bzw. wirkt lähmend auf einen Organismus

Ammoniak (Fischgift) ist ein farbloses, stechend riechendes Gas. Es ist in Wasser außerordentlich gut löslich, die Lösung des Gases in Wasser heißt Ammoniaklösung oder Salmiakgeist. Bei höheren Temperaturen unter dem Einfluss von Katalysatoren oder bei der Einwirkung von UV-Licht oder einer elektrischen Funkenentladung zerfällt es in Stickstoff und Wasserstoff. Das Einatmen der Dämpfe reizt und verätzt die Schleimhäute und die Augen. Eine Konzentration von 1,5 bis 2,5g/m<sup>3</sup> Ammoniak in der Atemluft wirken nach 30 bis 60 Minuten tödlich. 3-5ml konzentrierte Ammoniaklösung sollen tödlich wirken. Im Gewässer können erhöhte Ammoniak-Konzentrationen infolge pH-Wert-Verschiebungen in den basischen Bereich (Umwandlung von Ammonium zum Ammoniak) zu Fischsterben führen. Ammoniak stört bei der Reinigung schwermetallhaltiger Industrieabwässer.

Beide Stoffe bzw. deren Gleichgewichte  $\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{NO}_3$  und  $\text{NH}_3 \leftrightarrow \text{NH}_4$  sind abhängig vom pH-Wert.

## 2 Behandlungsmethoden – Prinzip „klassisch, biologisch“ z.B. Kläranlage

### 2.1 Nitrifikation, Nitrifizierung (nitrification)

(lat. nitrogénium = Stickstoff; lat. fácere = machen, tun) Die Nitrifikation ist die Umsetzung von Ammoniak bzw. Ammonium zu Nitrat. Sie wird im natürlichen Gewässer und bei der biologischen Abwasserreinigung von Nitrifikanten durchgeführt. Bisher wurde noch kein Bakterium identifiziert, das Ammonium direkt bis hin zum Nitrat oxidieren könnte; vielmehr sind an der Oxidation zwei Arten beteiligt:

- Die Ammoniumoxidierer (Nitrosomonas) wandeln durch biochemische Oxidation (pH-Wert abhängig) über diverse Zwischenprodukte zu Nitrit.
- Die Nitritoxidierer (Nitrobacter) oxidieren das entstandene Nitrit weiter zum Endprodukt Nitrat. Ammonium und Nitrit wirken hierbei als Elektronendonatoren.

Siehe dazu auch den Stickstoffkreislauf.

Die Nitrifikation ist eine Reaktion mit sehr hohem Sauerstoffbedarf, der extern zugeführt werden muss, da die Nitrifikanten zu den aeroben Bakterien gehören, weil sie Sauerstoff als Elektronenakzeptor benötigen. Als Kohlenstoffquelle nutzen sie organisches Kohlendioxid. Eine schnell Umwandlung der Nitratsalze durch die Bakterien ist lebensnotwendig, da Nitrit für höhere Organismen bei niedrigem pH-Wert giftig wirkt.

Beim Betrieb von Nitrifikationsanlagen ist zu beachten, dass immer nur die nichtionische Form der Stickstoffverbindungen (Ammoniak, salpetrige Säure) als Elektronendonator verwendet werden kann. Das Verhältnis zwischen den ionischen und nichtionischen Formen der Verbindungen ist vom pH-Wert abhängig. Dieses wird auch durch den Prozess selbst beeinflusst und Bedarf u.U. einer pH-Wert-Regelung. Im Zuge der Ammonium-Oxidation werden allerdings H<sup>+</sup>-Ionen frei und damit besteht die Gefahr einer Senkung des pH-Werts.

Das in zwei Stufen untergliederte Nitrifikationsprozess kann folgendermaßen beschrieben werden:

#### 1. Stufe: Oxidation des Ammoniums zu Nitrit.

Dazu muss zuerst die Umwandlung des Ammonium-Ions über die vom Enzym Ammoniummonooxygenase (AMO) katalysierte Reaktion zum Hydroxylamin erfolgen. Im Anschluss daran wird das gebildete Hydroxylamin durch die Hydroxylaminoxidoreduktase (HAO) in das Endprodukt der ersten Stufe, das Nitrit, umgebaut.

Diese beiden Reaktionsschritte führen Bakterien aus, die allgemein als Ammoniumoxidanten bezeichnet werden. Der bekannteste Vertreter dieser Gruppe ist Nitrosomonas.

#### 2. Stufe: Oxidation des Nitrits zu Nitrat.

In der zweiten Stufe erfolgt dann die Umwandlung des entstandenen Nitritstickstoffs in seine höhere Oxidationsstufe, dem Nitrat. Repräsentativer Mikroorganismus dieses Schritts ist Nitrobacter.

Beide Schritte zusammen werden als Nitrifikation bezeichnet. Dabei nutzen die beteiligten Mikroorganismen die Ausgangsverbindungen Ammonium bzw. Nitrit zur Veratmung mit Sauerstoff.

Die Lebensweise der beteiligten Mikroorganismen wird als Chemolithotrophie bezeichnet. Der oben beschriebene Sachverhalt führt zu Problemen in natürlichen Gewässern, die mit großen Mengen an Stickstoff belastet werden. Durch die Oxidation von Ammonium zu Nitrat wird zum einen der Sauerstoffgehalt im Wasser des Gewässers verändert. Hierbei werden 4,5 mg Sauerstoff pro 1 mg Ammonium-Stickstoff verbraucht. Dies kann zu Sauerstoffdefizit und, so wie die Umwandlung von Ammonium zu Ammoniak, zum Fischsterben beitragen. Zum anderen entsteht wegen der steigenden Nutzung von Oberflächengewässern für die Trinkwasserversorgung ein weiteres Problem. Die technische Nitrifikation ist unter anderem abhängig von:

- Temperatur: Ist die Temperatur kleiner als 5°C findet keine Nitrifikation statt, das Optimum liegt zwischen 30-36°C nach anderen Angaben bei 28-36°C. Die Nitrifikation wird bei Temperaturen unter 12°C verlangsamt und unter 8°C eingestellt.
- gelöster Sauerstoff  $\geq 2$  mg/l
- pH-Wert, Pufferkapazität: starke Abhängigkeit, optimaler Bereich 7,5-8,3
- organische Belastung
- relevante Substratkonzentrationen (Ammonium, Nitrit)
- Spurenstoffversorgung
- eventuell Hemmstoffe
- Kontaktzeit zwischen nitrifizierender Biomasse und Abwasser

Für kommunales Abwasser wird üblicherweise von einer spezifischen Gesamtstickstofffracht von 12g N/(E. d) ausgegangen. Etwa 2g davon werden im Rahmen der biologischen Reinigungsprozesse zum Aufbau neuer Biomasse verbraucht. Es bleiben so ca. 10g/(E.d), die im Zuge der Nitrifikation oxidiert werden müssen.

Die abwassertechnischen Probleme der mikrobiellen Ammoniumoxidation (Nitrifikation) sind im wesentlichen auf die biologischen Eigenheiten der nitrifizierenden Bakterien zurückzuführen. Im Vordergrund steht dabei die Tatsache, dass diese Organismen im Vergleich zu denen heterotropher Bakterien nur eine überaus geringe Vermehrungsrate haben. Die Generationszeit der heterotrophen Bakterien liegt bei ca. 2 Stunden, die der Nitrifikanten bei ca. 12 Stunden. In diesen Fällen steht den Nitrifikanten im Wasserkörper nicht genug Zeit zur Verfügung, um sich zu einer hinreichend leistungsfähigen nitrifizierenden Bakterienpopulation zu entwickeln. Infolge der laufenden Ausspülung der Nitrifikanten stellt sich im biologischen Reaktionsraum ein Gleichgewicht zwischen Vermehrung und Ausschwemmung auf einem so niedrigen Niveau ein, dass die relativ wenigen im Abwasser flottierenden Nitrifikanten nur geringfügig zu Stickstoffoxidation beitragen können. Unter diesen Bedingungen hängt die Nitrifikationsleistung überwiegend von den am Teichboden fest sitzenden Nitrifikanten ab. Die Immobilisation von Nitrifikanten auf Festkörpern wird u.a. auch in Biofiltern als auch Hochleistungsreaktoren zur Stickstoffelimination ausgenutzt. Für die Stickstoffelimination ist neben der Nitrifikation der weitere Schritt Denitrifikation (siehe dort auch die Kombination beider Verfahren) notwendig.

## 2.2 ***Denitrifikation (denitrification)***

---

Der Abbau von Nitrat zu molekularem Stickstoff durch spezielle Mikroorganismen (Denitrifikanten). Das Verfahren wird technisch u.a. in der biologischen Abwasserreinigung als Folgeschritt nach der Nitrifikation für den Abbau von Stickstoffverbindungen genutzt. Es tritt aber auch in der Umwelt im natürlichen Stickstoffkreislauf auf.

Da die Redox-Potenziale aller Einzelschritte, die bei der Denitrifikation ablaufen, positiv sind, können Denitrifikanten Nitrat als Elektronenakzeptor (Oxidationsmittel) für ihren oxidativen Energiestoffwechsel (oxidative Phosphorylierung) nutzen, wenn kein oder nur begrenzt gelöster molekularer Sauerstoff (O<sub>2</sub>) verfügbar ist (anoxische beziehungsweise hypoxische Verhältnisse).

Unter der *biologischen* Denitrifikation wird die Fähigkeit von Mikroorganismen verstanden, selektiv Nitrat durch enzymatische Aktivitäten zu molekularem Stickstoff zu reduzieren (abzubauen). Dieser Prozess findet nur statt, wenn kein frei gelöster Sauerstoff im Wasser vorhanden ist, also anoxische Bedingungen vorliegen. Die Denitrifikation ist der einzige biologisch bekannte Prozess, durch den anorganische Stickstoffverbindungen zu Stickstoffgas umgesetzt und letztlich wieder in den Stickstoffkreislauf der Atmosphäre, zurückgeführt werden können. Wie bei der Nitrifikation sind auch bei der Denitrifikation verschiedene bakterielle Enzyme beteiligt. Im Unterschied zur Nitrifikation kann die Denitrifikation von einem einzigen Organismusstamm durchgeführt werden, die als Denitrifikanten bezeichnet werden.

## 3 Anlagenarten in der Praxis

Die obig beschriebenen Behandlungsarten sind in folgenden Arten (zum momentanen Stand der Technik) in die Praxis umsetzbar:

### 3.1 *Biologisch*

---

*Siehe auch voriges Kapitel.*

Eigentlich biochemische Abwasserreinigung, da neben biologischen Abbauprozessen parallel hierzu auch chemische Reaktionen der Metabolite stattfinden. Die im Abwasser enthaltenen organischen Verbindungen werden in der biologischen Abwasserreinigung einem Abbauprozess unterzogen. Der Abbau erfolgt im Wesentlichen durch Mikroorganismen in Verbindung mit gelöstem Sauerstoff bei aeroben Prozessen unter Sauerstoffabschluss bei anaeroben Prozessen. Dabei entstehen durch Umwandlungsprozesse anorganische Verbindungen und Biomasse. Das am häufigsten angewandte Verfahren der biologischen Abwasserreinigung ist das Belebtschlammverfahren.

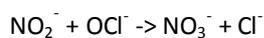
Die biologische Abwasserreinigung erfolgt i.d.R. ohne Störung, solange die Kleinstlebewesen vor Säuren, Laugen und Giftstoffen geschützt sind und ihnen mit dem Abwasser stets neue Nahrung und genügend Sauerstoff zugeführt wird.

In ausreichend bemessenen und sorgfältig betriebenen mechanisch-biologischen Kläranlagen können Abwässer so weit gereinigt werden, dass Fische im Vorfluter leben können.

### 3.2 *Chemisch*

---

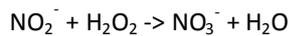
#### 3.2.1 *Oxidativer Nitritabbau mit Hypochlorit $\text{OCl}^-$*



Die Reaktion mit Hypochlorit wird zum Teil auf Schweizer Tunnelbaustellen verwendet. Die Anwendung von Hypochlorit (Natrium- oder Kalium-) ist nicht unproblematisch, da durch eine zu hohe Dosierung das fischgiftige Chlor zu einem großräumigen Fischsterben führen kann. [8]

Zur Immobilisierung von aus der Reaktion des Chlors mit organischen Molekülen (Ölrückstände, etc.) gebildeten Verbindungen (AOX, Adsorbierbare Organisch gebundene Halogene) ist gegebenenfalls die Nachschaltung einer Stufe mit Aktivkohle nötig.

### 3.2.2 Nitritabbau mit Wasserstoffperoxid $H_2O_2$



Angenommene Konzentration von 10mg/L Nitrit-Stickstoff und eine Tunnelabwassermenge von  $100m^3$ . In diesem Volumen sind also 1000g Nitrit-Stickstoff. Das sind  $1000 \cdot 46 / 14 = 3285,7g$  Nitrit. Daraus ergibt sich die Menge an Wasserstoffperoxid mit  $3285 \cdot 34 / 46 = 2428g$ . ( $M(NO_2)=46$ ,  $M(H_2O_2)=34$ ,  $M(NO_3)=62$ ,  $M(N)=14$ )

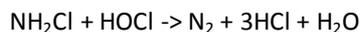
Bei vollständigem Umsatz werden für  $100m^3$  Abwasser mit einer Nitrit-Stickstoff Konzentration von 10mg/L 2428g Wasserstoffperoxid benötigt.

Praktisch sollte mit einem Überschuss an Peroxid gerechnet werden, da auch andere Oxidationsmittel zehrende Komponenten, wie Flockungsmittel, Ölrückstände oder sonstiges organisches Material vorhanden sind.

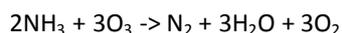
### 3.3 Ozon $O_3$ Injektion

Anwendungen von Ozon als Mittel zur  $NH_3/NH_4^+$  Entfernung oder Verminderung in Baustellenabwässern wurden bis dato nicht gefunden. Jedoch wird Ozon häufig in kleinem Rahmen zur Entfernung oxidierbarer Beistoffe in Aquarien und auch zur Desinfektion von Trinkwasser eingesetzt. [9]

$O_3$  besitzt ein hohes Redoxpotential von 2,07V (Hypochlorid 1,63V). Dazu sei auch die Reaktion von Hypochlorid mit  $NH_4^+$  erwähnt, die zur Bildung von Chloraminen und über deren sukzessive Oxidation zu Stickstoff führt [10].



Zur Reaktion von Ozon mit  $NH_3$ :



Angenommene Konzentration von 10mg/L  $NH_3$  und eine Tunnelabwassermenge von  $100m^3$ . In diesem Volumen sind also 1000g Ammoniak. Daraus ergibt sich die Menge an Ozon mit  $1000 \cdot 148 / 34 = 4353g$  bzw.  $43,53g O_3/m^3$ . ( $M(O_3)=48$ ,  $M(NH_3)=17$ )

Bei vollständigem Umsatz werden für  $100m^3$  Abwasser mit einer Ammoniakkonzentration von 10mg/l 4,36kg Ozon benötigt.

Dazu ist zu bedenken:

- Ozon ist in Wasser schlecht löslich, daher ist eine starke Durchmischung mit Rührer oder Injektor notwendig. Statische Mischer sind hierfür ungeeignet.
- Ozon hat je nach Bedingungen eine geringe Halbwertszeit von ca. 2,5 bis 60min.
- Die Reaktionsgeschwindigkeit ist pH abhängig. Eine Steigerung wird durch Erhöhung des pH-Wertes erreicht [11, 12]. Die Oxidation von  $NH_3/NH_4^+$  erfolgt erst nach den Reaktionen mit anderen vorhandenen oxidierbaren Beistoffen.
- Ozon ist überdies als potentiell Sicherheitsrisiko zu betrachten, 50ppm in der Luft können bereits zu Lungenschäden führen [10].

### 3.4 *Elektrolyse*

---

Als weitere Variante sei auch das Konzept einer elektrischen Oxidation erwähnt. Wie weit diese Verfahren für Abwasser an Tunnelbaustellen geeignet und wie ausgereift sie sind sei dahingestellt. Praktische Erfahrungen liegen hierorts allerdings nicht vor.

Im Idealfall sind keine chemischen Zusätze notwendig und wahrscheinlich besteht ein geringer Wartungsaufwand. Die Elektrolyse findet in einer Durchflusszelle mit dotierten Diamantelektroden statt. An der Anode (Diamantelektrode) erfolgt dabei die Oxidation von  $\text{NH}_4^+$  zu  $\text{N}_2$ .

Die Tatsächliche Funktionsfähigkeit ist für unsere Zwecke derzeit völlig unklar.

*Entsprechende Daten, Erkenntnisse und Ergebnisse werden gerade gewonnenen (F&E Projekt).*

Einfaches, sauberes und umweltschonendes verfahren.

### 3.5 *UVOX-Verfahren*

---

UVOX-Verfahren (UV-Licht und OXidation), mit dem das Herbizid Atrazin und sein Abbauprodukt Desethylatrazin oder auch andere toxische Inhaltsstoffe aus dem Trinkwasser sicher entfernt werden können. Durch diese „nasse Verbrennung“ des Atrazin werden nur Abbauprodukte wie Wasser, Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid und Stickstoff gebildet, und es tritt keine zusätzliche Aufsalzung des Wasser auf. Weiterhin ersetzt diese Methode die Verwendung von Aktivkohle, die deutlich kostenintensiver ist.

Diese starke Oxidationswirkung wird in der Wasseraufbereitung zum Abbau organischer Verunreinigungen verwendet.

Verstärkung der Oxidation durch Wasserstoffperoxid: Bei der Einwirkung von UV-Strahlen auf  $\text{H}_2\text{O}_2$  wird das Hydroxyl-Radikal, ein wesentlich stärkeres Oxidationsmittel als das Peroxid selbst, gebildet. Nachfolgend die Gleichung für die Bildung:



Mit dem UVOX Verfahren können bis zu 99,9% aller Bakterien, Viren, Algen und krankheitserregende Mikro Organismen desinfiziert werden.

Zusätzlich eine Oxidation mittels Ozon und der (optionalen, verstärkten) Oxidation mittels der OH-Radikalen mit folgenden Funktionen:

- Dechlorimination
- Abbau von Pestiziden und Bioziden
- Abbau von Arzneimitteln. Antibiotika- und Hormonrückständen
- Abbau von Ammoniak, Ammonium und Nitrit (Aerobe Wasseraufbereitung)
- Entfernung von Farb-, Geruchs- und Gehrungsstoffen
- TOC Reduktion
- Reduzierung des chemischen Sauerstoffbedarfs

Durch diese UV-Bestrahlung wird der in der Luft befindliche Sauerstoff in Ozon umgesetzt. Ozon führt zu einer Oxidation von im Wasser befindlichen Krankheitserregern (Bakterien, Viren und Algen) und störenden Wasserinhaltsstoffen (wie z.B. Nitrit, Cyanide, Pflanzenschutzmittel/Pestizide, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Schwefelwasserstoffe/sonstige Geruchsstoffe, Gelbstoffe, Pharmazeutika). Diese Luftmischung wird über ein Venturi-Injektionssystem in den Wasserkreislauf injiziert.

### 3.6 Weitere Möglichkeiten

---

- **Verdünnen**

In Abstimmung mit der Wasserrechtsbehörde (WRB) ist eine Verdünnung erlaubt. Dies gilt aber nur für Brauchwasser oder z.B. Einleitung/Mischentnahme in/aus einen Stausee etc. Nicht erlaubt ist es dann, wenn das Trinkwasser dadurch gefährdet wird oder der Vorfluter als „trinkwasser-rein“ gilt. Das ist dann in Österreich wegen des „Wasserschutzgesetzes“ nicht erlaubt bzw. weil Trinkwasser nicht verunreinigt werden darf, darf man es nicht zur Streckung nehmen.
  
- **Aufspritzen**

Unkompliziertes Handhabung in Österreich mit Genehmigung der WRB: Nicht ausleiten des Abwassers in einen Fluss sondern Aufspritzen auf den Boden bzw. auf die Fahrbahnen (Straßenbelag) – wird durch die natürliche Reinigungsleistung des Bodens bzw. seine Biodiversität abgebaut (bis zu einer gewissen Wassermenge).  
*Angenehmer Nebeneffekt – Die Staubentwicklung auf der Baustelle wird dadurch reduziert.*
  
- **Anpassen des Flockungsmittels**

Labor, Testreihe und Flockungsmittelhersteller: Zugabe vor den Absetzbecken eines entsprechenden Flockungsmittels, das mit Hilfsstoffen zur pH-Wert-Reduktion und chemischen Hilfsstoffen versetzt ist. Eher für unveränderte Zuflussparameter (Wassermenge, Abwasserzusammensetzung, etc) – Industrie
  
- **Strecken mit Oberflächenwässern**

Erhöhung der Wassermenge auch z.B. durch Einleiten der Oberflächenwässer (Regen) möglich. Bau eines dementsprechend großen Auffangbeckens. *Achtung auf Änderungen im abhängigen umgebenden Ökosystem.*
  
- **Zwischenspeicherung**

in einem Pufferbecken (z.B. teilgefüllt mit „gutem Abwasser“) federt Belastungsspitzen ab. Benötigte Dimensionen werden oft zu groß.
  
- ...

## 4 Fazit

Grundsätzlich gilt:

Mehr Bergwasser, bei rascher Ableitung und kleinem, sauberem Pumpensumpf, bedeutet auch niedrige Stickstoff-Belastung.

Bei wenig Bergwasser bzw. hauptsächlich Bohrwasser kommt es auch zu erhöhten Stickstoff-Werten.  
> *Natürliche Verdünnung*

Zusammenfassung und Auswahl nach den Anlagenarten aus vorigem Kapitel:

	Biologisch	Chemisch	Ozon	Elektrolyse	UVOX
Baustellengeeignet	✗	~	~	✓	~
Erprobtes Verfahren	✓	✓	✓	✗	✓
Reaktionsdauer	mittel	kurz	kurz	mittel	kurz
Ökologisch / umweltschonend	✓	✗	~	✓	~
Preis	hoch	mittel	mittel bis hoch	niedrig bis mittel	mittel
Betreuungs-aufwand	hoch	mittel	mittel	niedrig	mittel
Betriebsform	Becken (Batchbetrieb)	Becken (Batchbetrieb) oder Inline	Becken (Batchbetrieb) oder Inline	Becken (Batchbetrieb)	Becken (Batchbetrieb) oder Inline
Ökonomisch	✗	~	~	✓	~
Gefährlich (für Mitarbeiter und Natur)	Nein (bedingt)	Ja	Ja	Nein (bedingt)	Bedingt

Biologisches Behandeln – im Bioreaktor wie z.B. in einer Kläranlage ist für eine Baustelle ungeeignet (Temperaturen, Betreuung, Nahrung für die Bakterien – Kohlenstoffzufuhr).

Chemisches Behandeln – mit Wasserstoffperoxid oder Hypochlorit – beide Stoffe möchte man eigentlich in keinem Wasser haben. Überdosieren ist unbedingt zu vermeiden. Man beseitigt mit diesem Verfahren ungewünschte Stoffe aus dem Abwasser mit Hilfe von noch unerwünschteren.  
> *Zusätzlich kann es zu einem erhöhtem auftreten an AOX-Verbindungen kommen !*

Ozonbehandlung – geeignetes Verfahren für kleine bis mittlere Wassermengen. Ozonerzeugung mit Reaktor aus Luft oder Sauerstoffflaschen. Sehr großer Sicherheitsaufwand notwendig da Ozon sehr leicht entflammbar ist. Sehr teure Anlagen und Installation, aufwendiges einstellen.

Elektrolyse – Zukunftsweisendes Verfahren, steckt aber noch in den Kinderschuhen. Keine Überdosierung möglich. Die Reaktion kann, aber sollte nicht, durch chemische Zusatzstoffe verstärkt werden.

UVOX - geeignetes Verfahren für kleine bis mittlere Wassermengen. Ozonerzeugung aus Umgebungsluft oder Sauerstoffflaschen. Möglicherweise Zugabe von Chemikalien notwendig (Wasserstoffperoxid).  
> *Das ausfallende Nitrat kann nicht weiter oxidiert werden – Nitratwerte steigen !*

**Hinweise:**

- Eine De-Nitrifikationsanlage ist nach der Neutralisation zu positionieren.
- Das Abwasser sollte so sauber wie möglich sein. Eventuell ist eine Filteranlage (Beutelfilter, Kiesfilter) nachzuschalten.
- Die Anlage ist unter ständiger Aufsicht zu betreiben (Ausnahme Elektrolyse)
- Nur extra geschultes Personal hat Zugang zur Anlage
- Stickstoffverbindungen im Abwasser fördern das Algenwachstum (Eutrophierung). Diese produzieren wiederum Sauerstoff der zum Abbau der Stickstoffe benötigt wird (Stickstoffkreislauf)

**Empfehlung:**

Ökologisch und ökonomisch vertretbare Lösungen sind zum momentanen Stand der Technik sowie aus unserer Sichtweise heraus nur durch Verdünnen und Aufspritzen gegeben.

Ist ein Verdünnen oder Aufspritzen nicht erlaubt, so sollte man gemeinsam mit den zuständigen Behörden über eine Lösung sprechen. Im Allgemeinen liegen die gesetzlichen Grenzwerte so hoch, das es hier nur bedingt zu kleineren, kurzzeitigeren und nicht umweltgefährlichen Überschreitungen kommt. Ist der Grenzwert durch die zuständige regionale Behörde herabgesetzt sollte der Hintergrund diskutiert werden.

Eine chemische Behandlung wird von uns nicht empfohlen, da die Behandlung die Umwelt schützen und sie nicht zusätzlich gefährden soll – Sichtweise GSA – UMWELTECHNIK KG.

## 5 Literatur/Nachweise

- [1] Florian Bauer, Peter Moser; Ammoniak in den Sprengschwaden: Entstehung und Strategien für die Vermeidung; Springer 2011
- [2] Jonas Zigeli; Nitrat / Nitrit / Nitrose Gase; Eberhart-Karls-Universität Tübingen 2008
- [3] ORICA Germany GmbH; Sicherheitsdatenblatt Eurodyn 2000; Ausgabe 4, 2009
- [4] J. Köhler, R.Meyer, A. Homburg; Explosivstoffe; Wiley-VCH, Auflage 10
- [5] Skript Tunnelbau Sprengvortrieb, TU München - Lehrstuhl für Grundbau, Bodenmechanik, Felsmechanik und Tunnelbau
- [6] Jan Bernhard Grosse Austing, Sprengstoffe 2008
- [7] Gerhard Girmscheid, Bauprozesse und Bauverfahren des Tunnelbaus, Ernst & Sohn, 3. Auflage
- [8] S. Coray, M. Michel; Versagen einer Abwasservorbehandlungsanlage als Ursache des Fischsterbens im Vorderrhein; CH Amt für Natur und Umwelt, Chur, 28. April 2008
- [9] Philip C. Singer; Ozonation of ammonia in wastewater; Water Research Vol.9 Issue 2, Februar 1975
- [10] GE Water & Power; Water Purification Handbook - Chlorine and Chlorine Alternatives; Chapter 27
- [11] Brando R. Balll et al.; Environmental Progress; Vol.16 No.2, 1997
- [12] J. Hoigne et al.; The Journal of Physical Chemistry; Vol.77 No.4, 1973

### 5.1 *Internetquellen und -links*

---

[http://www.uni-tuebingen.de/straehle/kristallstrukturanalyse/elektr\\_protokolle/jonas1.pdf](http://www.uni-tuebingen.de/straehle/kristallstrukturanalyse/elektr_protokolle/jonas1.pdf)

<http://www.wasser-wissen.de/abwasserlexikon>