

# Abbau von Röntgenkontrastmitteln durch Ozonung und metallinduzierte Dejodierung – Verfahrensvergleich

**RKM - Workshop**

**Kompetenzzentrum Wasser Berlin**

**27. März 2006**



Jan Schütze, Martin Ziegler, Heinz Köser  
Institut für Umwelttechnik  
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg



# Bisherige Forschungsaktivitäten

## Laboruntersuchungen (Diplomarbeit Reisch):

### ➤ Jodrückgewinnung aus RKM-haltigem Urin

- Alkalische Kupfersalz-Hydrazin-gestützte Dejodierung
- Reinigung der Jodidlösung
- $\text{H}_2\text{O}_2$ -Oxidation der Jodid-Ionen zum molekularen Jod
- Abtrennung des Jods

### ➤ ausstehende Fragen:

- Verwertung des dejodierten Urins
- Verfahrensoptimierung

# Gliederung der Präsentation

- **Zielsetzung** der laufenden Arbeiten
- **Ozonung** von RKM
- Metallinduzierte Deiodierung von RKM
  - **Aluminium**
  - **Kupfer**, Bronze
  - **nanoskaliges Eisen**
- Erster Vergleich spezifischer **Kosten**
- Zusammenfassung und **Bewertung**

# Jodgehalte in RKM-belasteten Abwässern

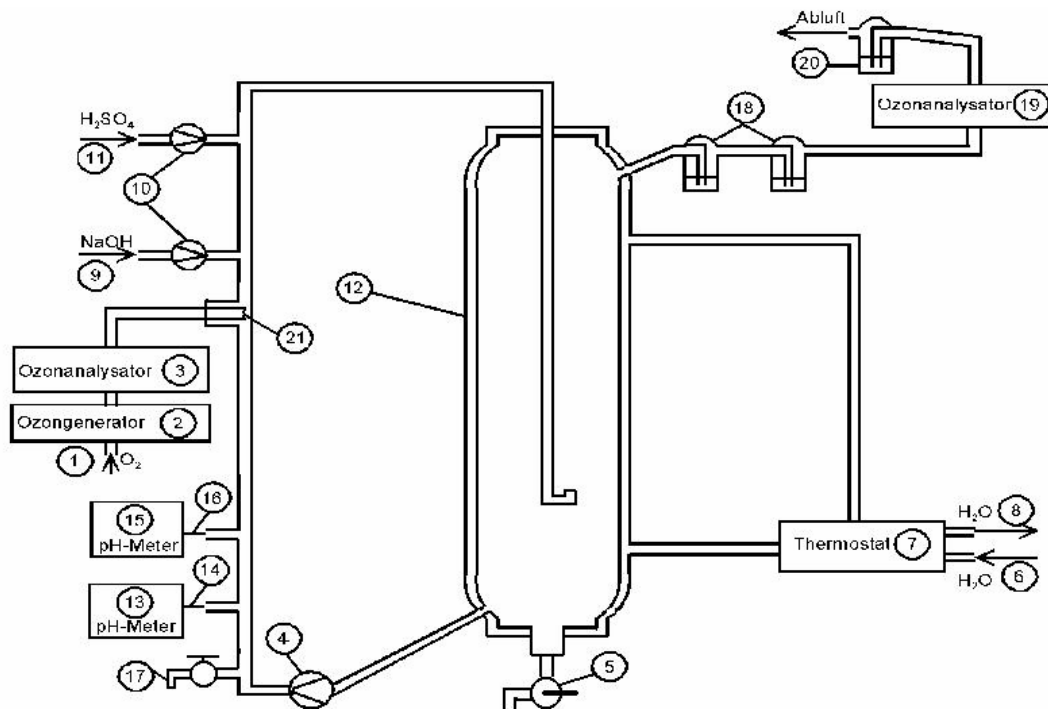
	Ø Jod-Gehalte
<b>Mischabwasser:</b>	
Krankenhaus (gesamt)	1 bis 2 mg/l
Teilstrom Bettenhaus	<b>10 mg/l</b>
<b>Trenntoiletten/ Getrenntsammlung:</b>	
Urin ges. Bettenhaus	280 mg/l
Urin RKM-Patienten	<b>20.000 mg/l</b>

# Ziel der laufenden Forschungsaktivität: (Diplomarbeit Schütze)

5

- **Minderung der AOI-Fracht** vor der Indirekteinleitung des Krankenhausabwassers (AOI in Jodid) durch **Teilstrombehandlung** des Bettenhausmischabwassers
- **einfacher** Apparate- und Bedienungsaufwand
- **Verfahrensansätze:**
  - **Ozon** gestützte Dejodierung (pH 8)
  - **Metallpulver** gestützte Dejodierung
- **Laborversuche** und Verfahrensbewertung

# Labor - Ozonungsapparatur



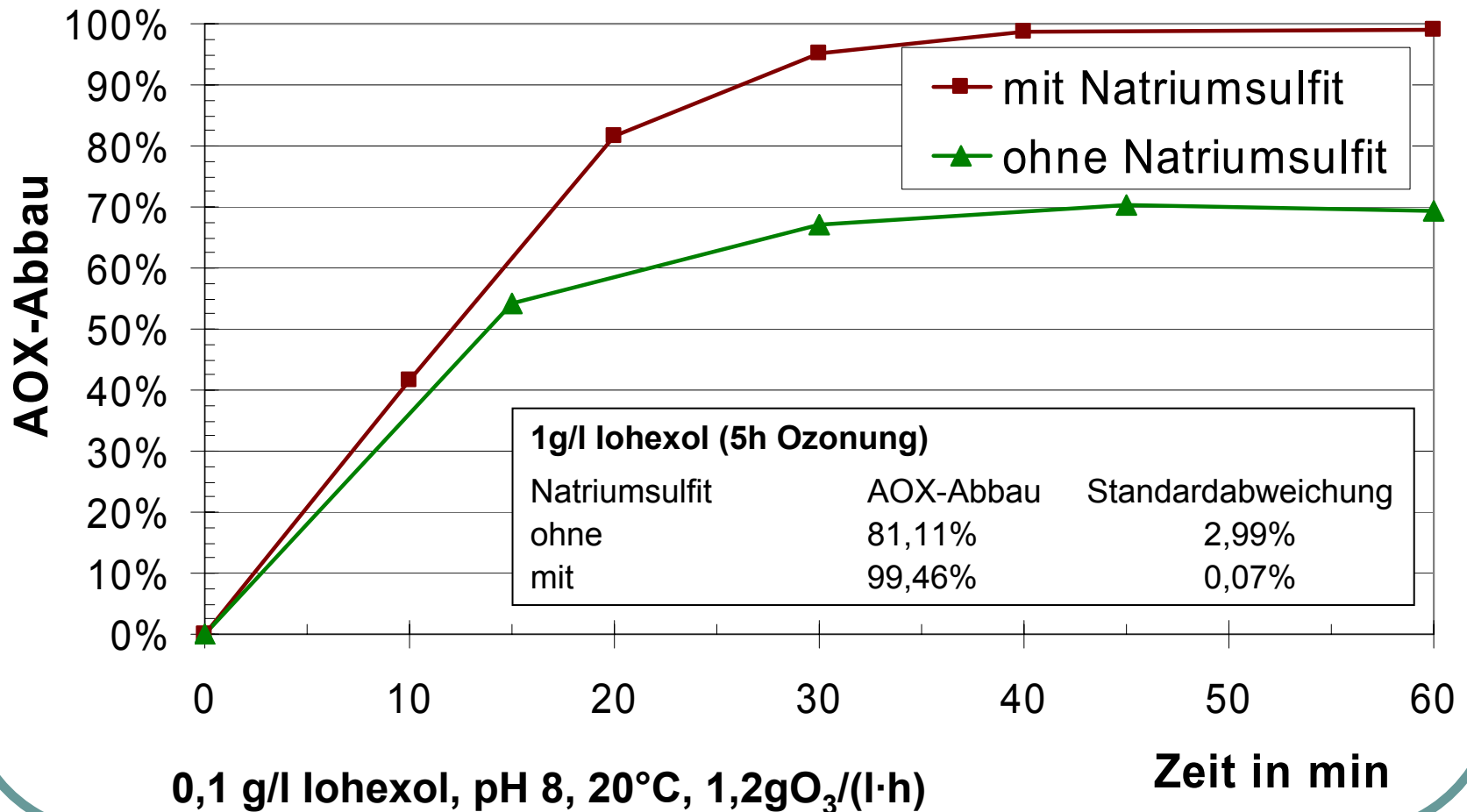
Reaktor: 1l, Umlauf: 50l/h



Ozon:  $c_{\text{g}}^{\text{O}_3} = 60 \text{ g/Nm}^3$ ,  $20 \text{ l/h} \rightarrow 1,2 \text{ g/h}$   
 $c_{\text{aq,max}}^{\text{O}_3} \approx 20 \text{ mg/l (20}^\circ\text{C)}$

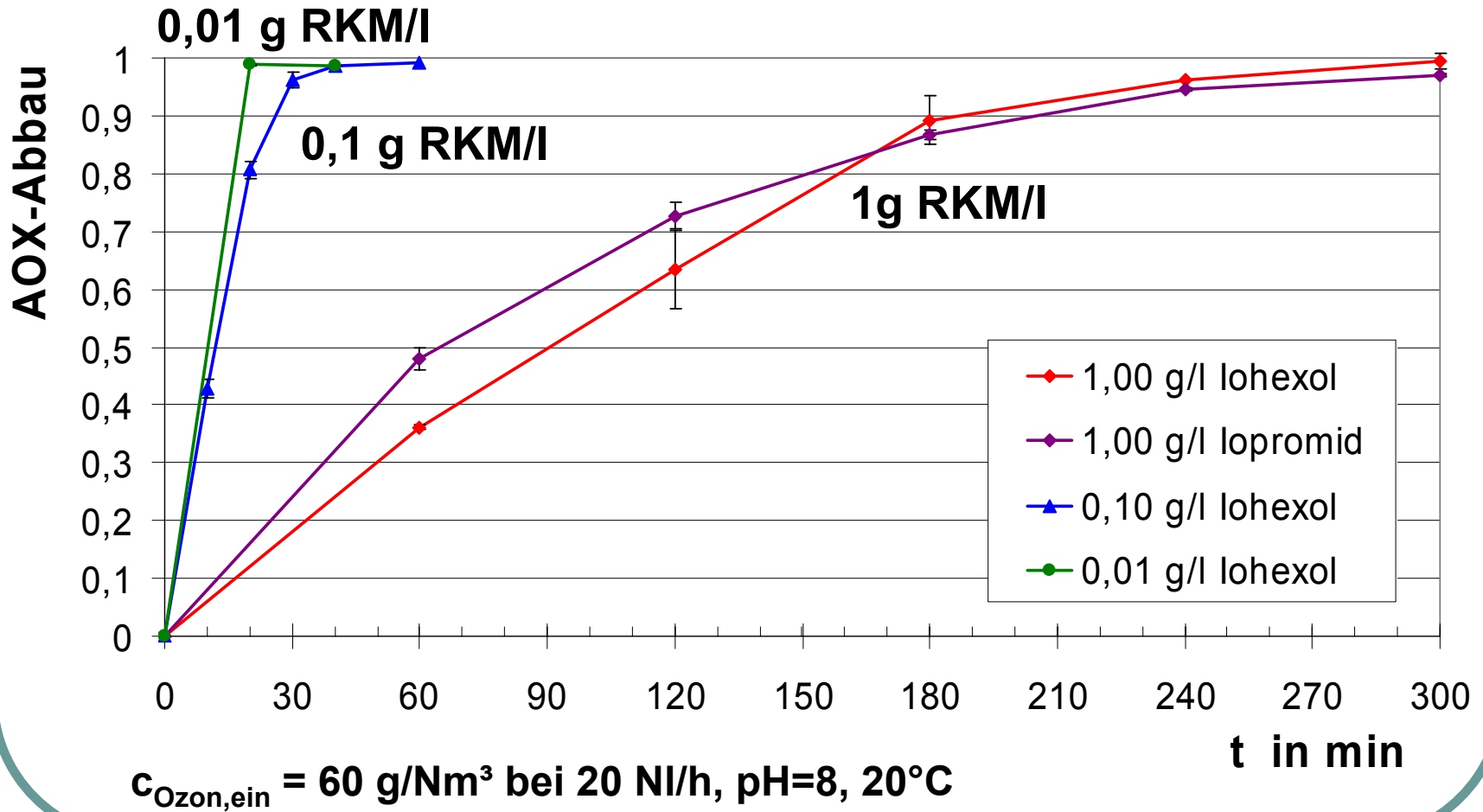
- **Ozongehalte** in der **Gasphase** (ein, aus)
- **Ozongehalt** in der **Flüssigphase** (nach Hoigné)
- **pH, Redoxpotenzial** der Flüssigphase
- **DOC (NPOC)**
- Biologischer DOC- und AOX-Abbau im **Zahn-Wellens-Test**
- **Jodid-Gehalt, Gesamtjod** ( $I^- + I_{\text{ges}} \rightarrow IO_3^-, I_2$ )
- **OI-MS** (Dr. Anke **Putschew**, TU Berlin)
- **AOX** (2 Säulen-Methode) → **Sulfit-Zugabe!**

# Einfluss einer Natriumsulfit-Zugabe auf die AOX-Analyse (den AOX-Umsatz)



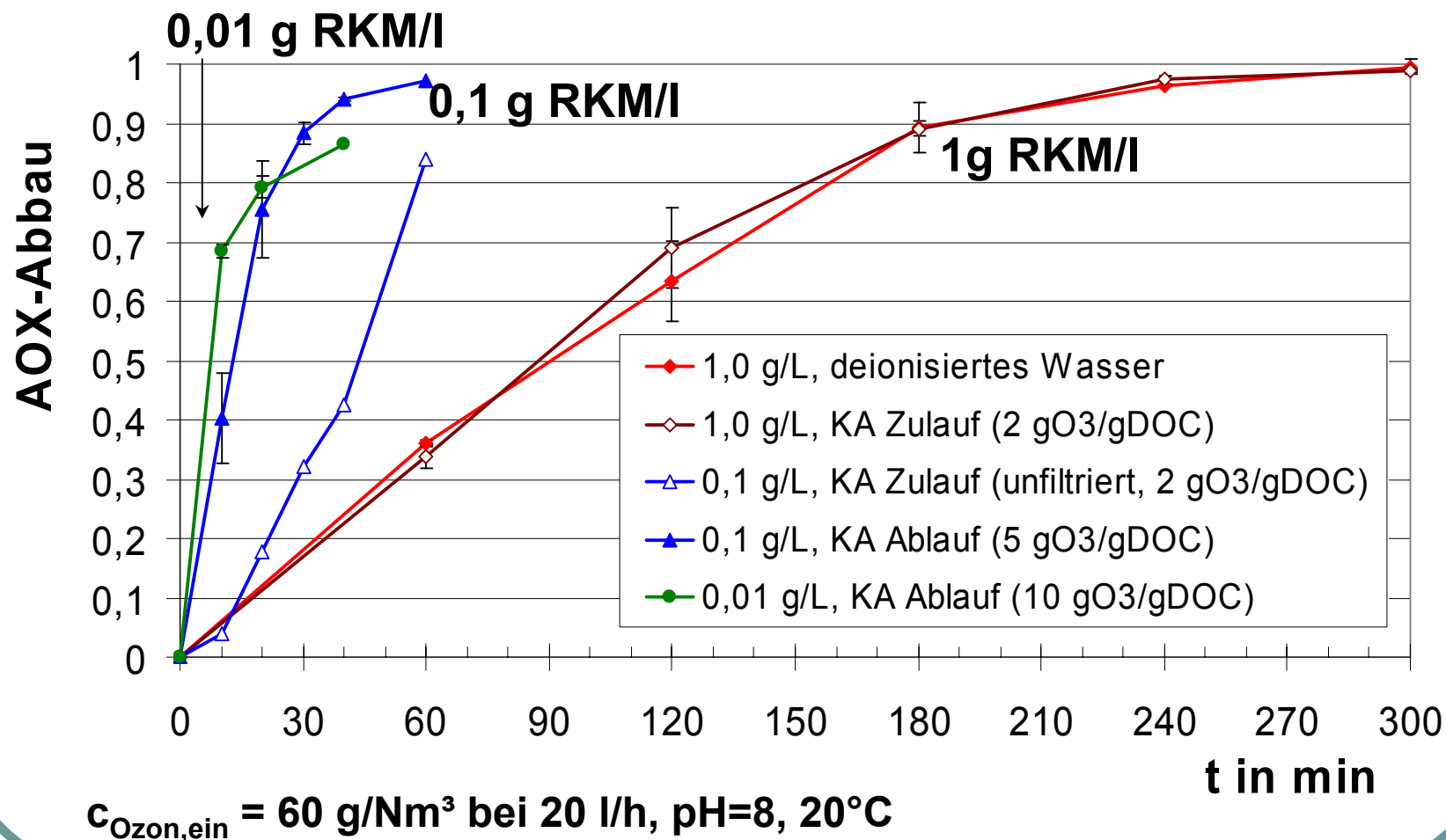


# Verlauf des AOX-Abbaus mittels Ozonung in RKM-haltigem Reinwasser



# Verlauf des AOX-Abbaus mittels Ozonung in Iohexol-haltigen Abwässern

10



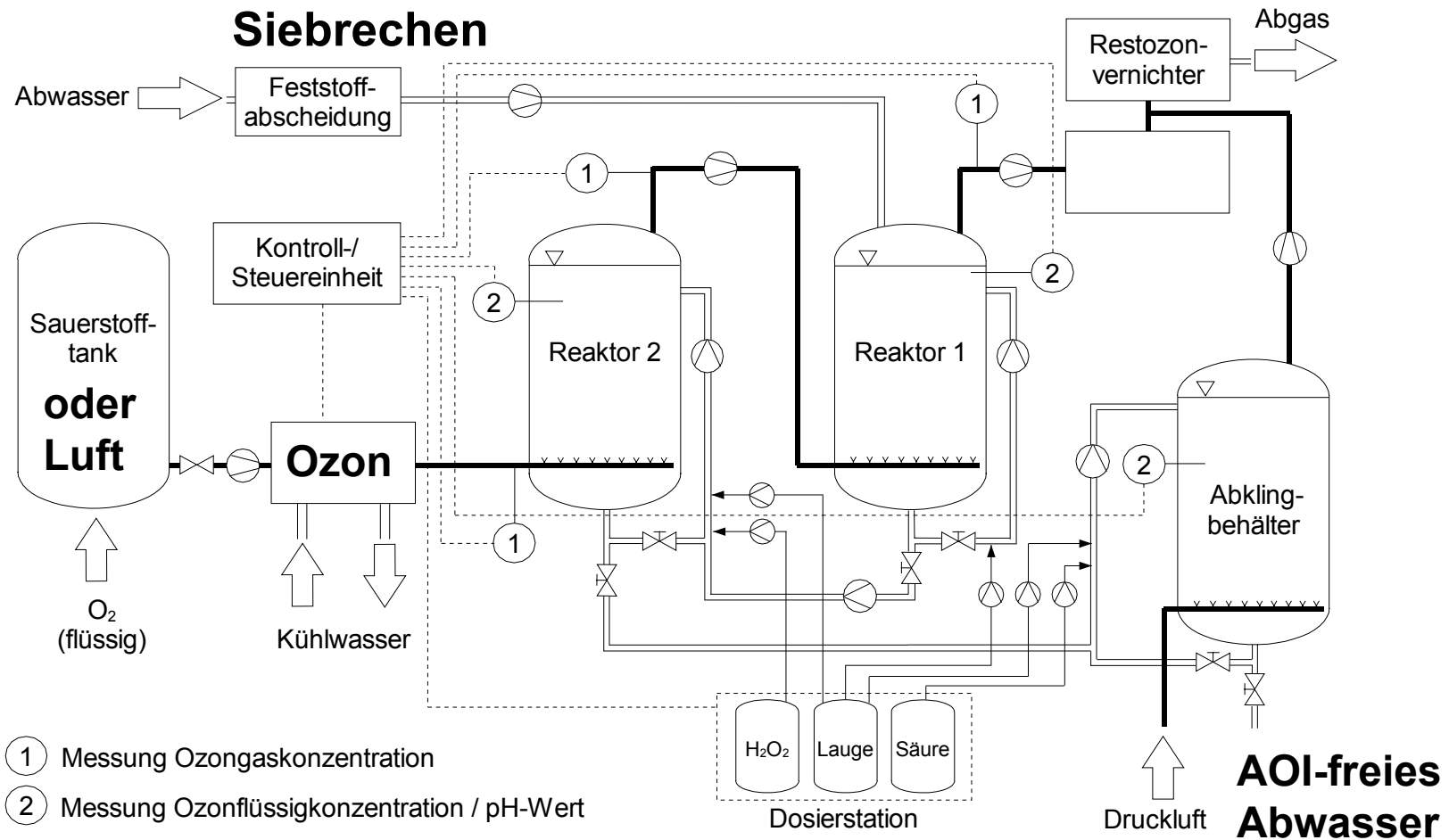
# Fazit der Ozonung von RKM-haltigen Modellabwässern

- Ozonung bei **pH8** kann RKM **zu quasi 100% abbauen**
- in **Abwässern** mit AOX-Konzentrationen von 10mg/l innerhalb von **30 min** > 90% Abbau möglich
- **Grobstoffe** und RKM-Konzentrationen <10mg/l verlängern benötigte Reaktionszeit
- **dejodierter RKM-Rest** ist leicht biologisch abbaubar
- Abbaurate abhängig vom RKM : **Scavenger** - Verhältnis
- **Spezifischer Ozonverbrauch (Abwasser):**

<b>AOX-Startkonzentration</b>	<b>1</b>	<b>10</b>	<b>100</b>	<b>mg/l</b>
<b>für 90% AOX-Abbau</b>	<b>600</b>	<b>80</b>	<b>40</b>	<b>g/g<math>\Delta</math>AOX</b>

# Anlagenkonzept zur RKM-Teilstrombehandlung mit Ozon

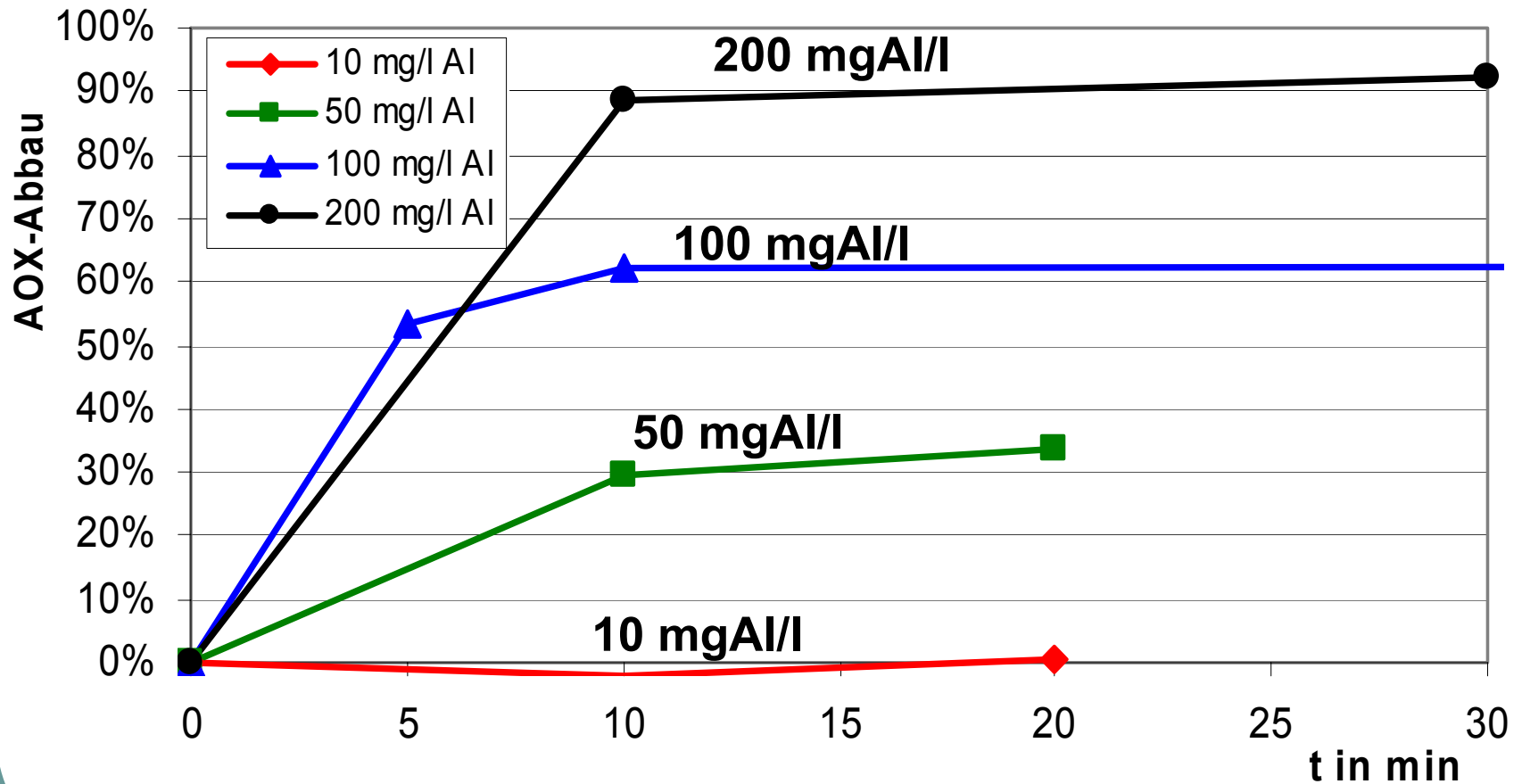
12



# Aluminium gestützte Dejodierung von RKM-haltigen Abwässern

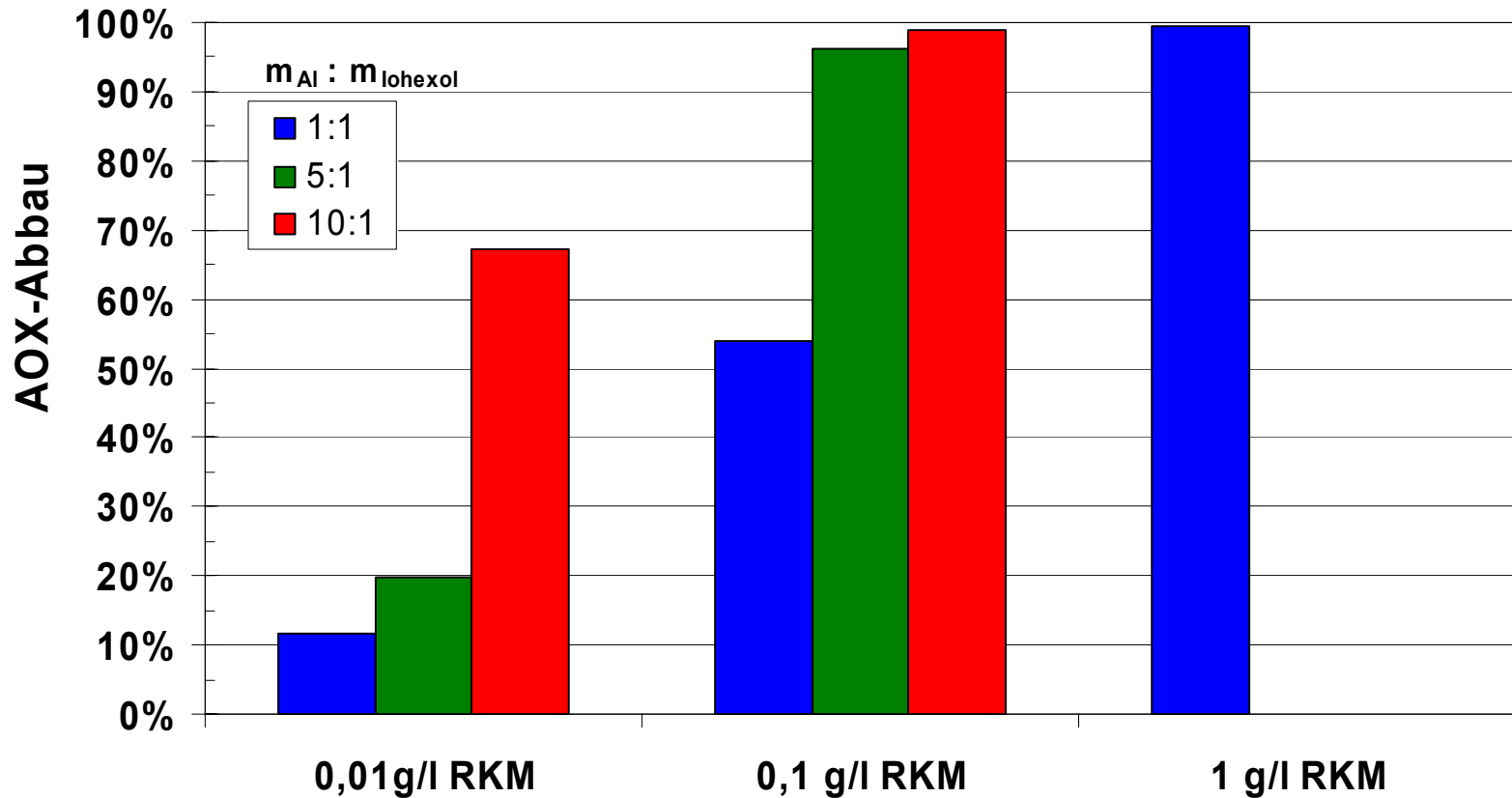
- **Eingesetzte Aluminiumpulver:**
  - Partikelgröße: durchschnittlich **70µm**
  - Einsatzform: **Paste** 80Ma% in Diethylenglykol
  - gut **wasserbenetzbar**
  - reagiert in alkalischen Lösungen unter **Wasserstofffreisetzung**
  - großtechnischer Einsatz in der **Porenbeton-**herstellung, daher kostengünstig (6 €/kg Paste)
- **Versuchsdurchführung:**
  - im **Rührreaktor** bei Raumtemperatur

# Verlauf des AOX-Abbaus bei der Aluminium gestützten Dejodierung im Reinwasser



10 mg/l Iohexol, pH $\approx$ 12, 1l deionisiertes Wasser

# AOX-Abbau von Röntgenkontrastmitteln mittels Aluminium in Abwasser



lohexol, pH>12, 1l Kläranlagen-Ablauf

# Kupfer / Bronze gestützte Dejodierung von RKM-haltigen Abwässern

## ➤ **Eingesetzte Pulver:**

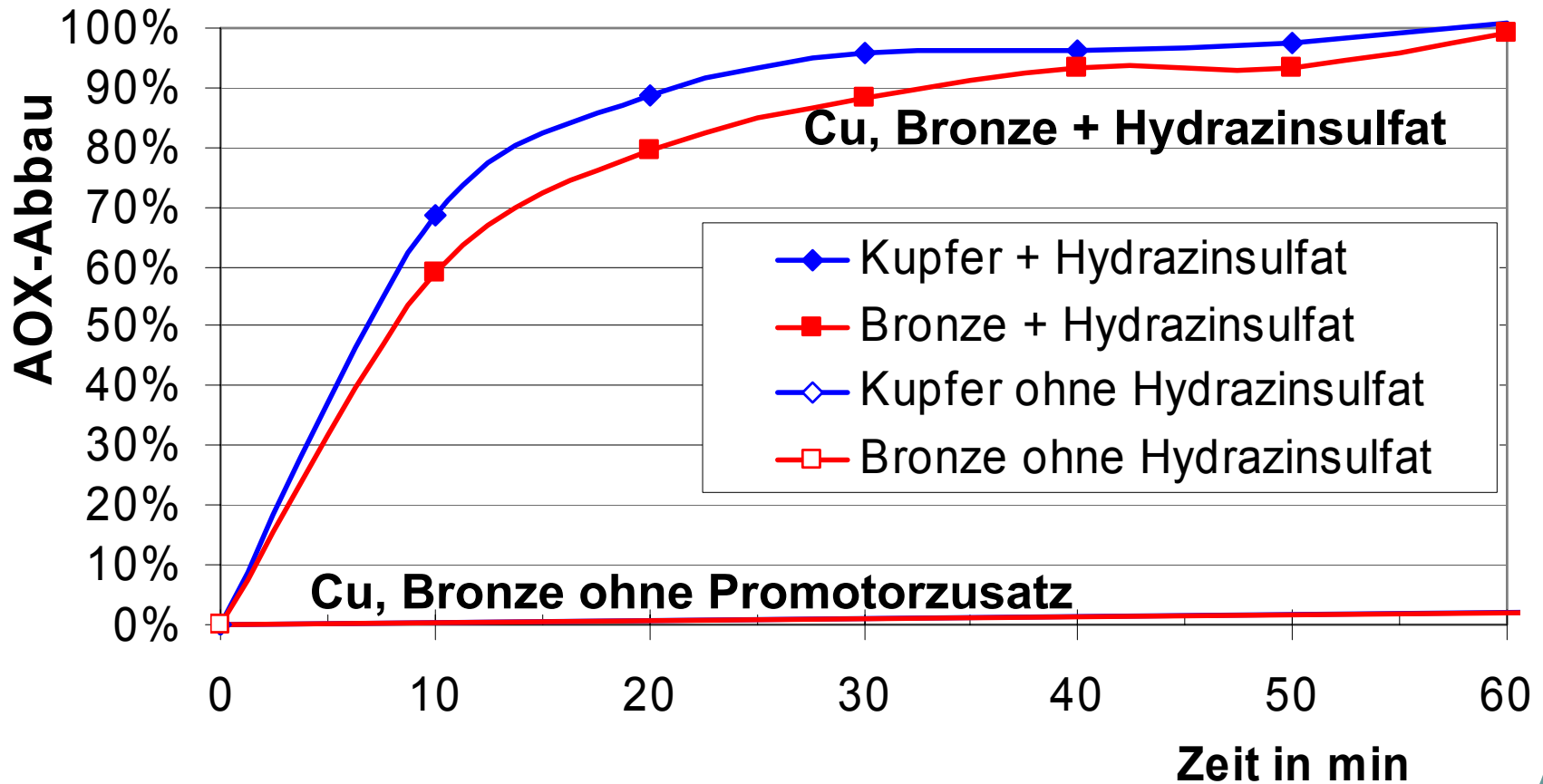
- Partikelgröße: Cu - Ø **38µm**, Bronze - Ø **12µm**
- Einsatzform: **Paste** ca. 87Ma% in Methoxypropanol
- mittlere **Wasserbenetzbarkeit**
- nur geringe Wasserstofffreisetzung
- technischer Einsatz in der **Farb- und Kosmetikindustrie (Kupfer: 11€/kg)**

## ➤ **Versuchsdurchführung:**

im **Rührreaktor** bei Raumtemperatur unter Zugabe von **Hydrazinsulfat**



# Einfluss von Hydrazinsulfat auf den AOX- Abbau mittels Cu, Bronze in Reinwasser



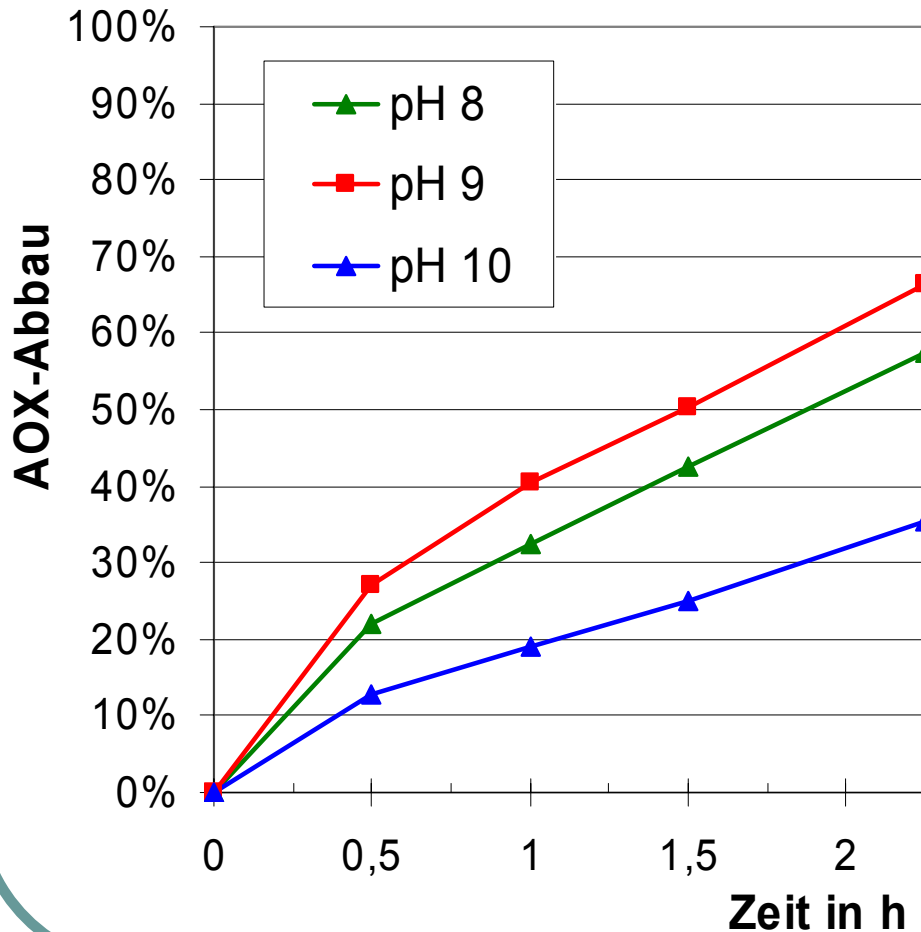
1 g/l Iohexol, 1 g/l Hydrazinsulfat, 1 g/l Metall, pH>12

# Nano-Fe gestützte Deiodierung von RKM-haltigen Abwässern

18

- **Eingesetzte Materialien:**
  - **Eigenherstellung einer nano-Fe-Suspension** (NaBH<sub>4</sub> und FeSO<sub>4</sub>)
  - **RNIP nano-Fe-Suspension** (Toda Kogyo / Alstom) 20Ma% in wässriger Suspension, Partikelgröße: Ø **70nm**
    - nur geringe Wasserstofffreisetzung
    - technischer Einsatz in der in-situ Grundwassersanierung
    - relativ kostenintensiv (100 €/kg)
- **Versuchsdurchführung:**  
im **Rührreaktor** bei Raumtemperatur

# Verlauf des AOX-Abbaus mittels nano-Fe in RKM-haltigem Reinwasser - Vorversuch



Start-pH	AOX-Abbau nach 20h
8	100,0%
9	99,6%
10	91,1%

**1g/L Iohexol, 1g/l nano-Fe**

# Vergleich spezifischer Kosten

Startkonzentration 10mg AOX/l	pH	g / g $\Delta$ AOX	€ / kg Reagenz	€ / m <sup>3</sup> Abwasser
Ozon	8	80	1	0,80
<b>Aluminium</b>	<b>12</b>	<b>5</b>	<b>7,5</b>	<b>0,38</b>
Kupfer + (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	12	0,8 + 4	12,5	0,1 + 0,12
nano-Fe (1gAOX/l)	8	1*	100	1*

- Kosten gelten nur für Bereitstellung des Oxidations- bzw. Reduktionsmittels, nicht für die pH-Einstellung

\* entsprechend nicht optimierter Vorversuchen

# Zusammenfassung und Bewertung - 1

- **Ozonung, Al-Paste, Cu-Paste und nano-Fe Suspensionen sind geeignet** in RKM-haltigen Abwasserteilströmen das organische Jod in Jodid zu überführen (**90% Umsatz in ca. 1h**)
- **Ozonung** scheint im Vergleich die höchsten Betriebs-/Investkosten aufzuweisen
- Abgabe von **Cu/Hydrazin** mit behandelten Abwasser ist **ökologisch bedenklich**

# Zusammenfassung und Bewertung - 2

- Die **pH-Wert-Einstellung  $> 12$**  beim Aluminium-Verfahren bestimmt die Betriebskosten.
- **Nano-Fe-Verfahren** bei pH 8 wird daher **weiter untersucht**.

# Abbau von Röntgenkontrastmitteln durch Ozonung und metallinduzierte Dejodierung – Verfahrensvergleich

**Wir danken für Ihr Interesse.**

# Eisen, Fe in der Umwelt

- Lebensnotwendiger Mikronährstoff für Menschen
- Fällungs-pH Fe(II) 8,9; Fe(III) 3,5
- Wasser
  - Trinkwasser VO: 0,2 mg/l
  - Rheinwasser:  $\approx$  1 mg/l
  - Restseen mit Pyritabbau: 1000 mg/l
- Indirekteinleiter Richtwerte ATV A 115 (1994)
  - keine Begrenzung, soweit keine Schwierigkeiten bei Abwasserableitung  
(gegebenenfalls Schlamm  $\leq$  10 ml/l)



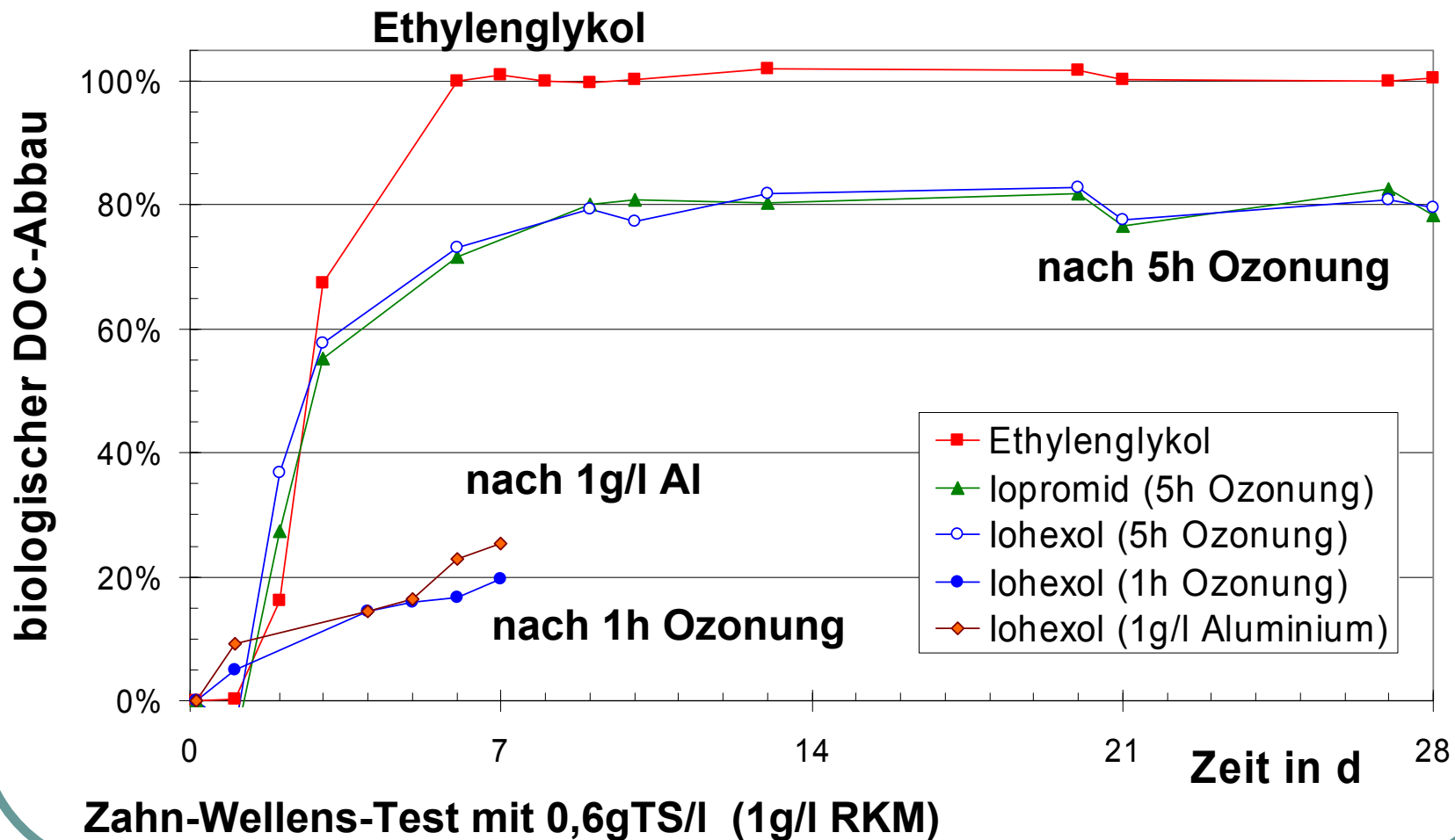
# Aluminium, Al in der Umwelt

- Humantoxikologisches Potential gering, da im Verdauungstrakt weitgehend unlöslich
- Minimum der  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Löslichkeit bei pH 6,6
- Wasser
  - Trinkwasser VO: 0,2 mg/l (Geschmack)
  - oberflächennahe Grundwässer:  $\approx 10$  mg/l
- Indirekteinleiter Richtwerte ATV A 115 (1994)
  - keine Begrenzung, soweit keine Schwierigkeiten bei Abwasserableitung  
(gegebenenfalls Schlamm  $\leq 10$  ml/l)

# Kupfer, Cu in der Umwelt

- Lebensnotwendiger essentieller Mikronährstoff für Menschen
- Oxihydrat-Fällungs-pH: 7,6
- Wasserpfad:
  - **Trinkwasser VO: 2 mg/l** (höhere Gehalte assoziiert mit frühkindlicher Leberzirrhose, FKZ)
  - **Indirekteinleiter Richtwerte ATV A 115 (1994) 1 mg/l (gelöst und ungelöst)**, da ab 5mg/l eine Hemmung auf Abwasserbakterien eintritt

# Biologischer Abbaubarkeit der mittels Ozon dejodierten RKM haltige Wässer



# AOX-Analytik in Jodid-/Jodat-Lösungen

- Vorversuche im Ozon/RKM-System zeigten stark **schwankende Werte beim AOX-Abbau**
- nähere Untersuchungen offenbarten Ursache in der Jodat-Bildung aus abgespaltenem RKM-Iod
- Im Sauren Rückreaktion zu **molekularem Jod**, das sehr stark auf Aktivkohle **adsorbiert** und somit **als AOX mit gemessen** wird (erhöhte Werte im 2. Röhrchen)
- nach DIN vorgeschlagene **Sulfit-Zugabe unterbindet dieses Phänomen bei ausreichender Zugabe**

# Verfahrenskonzept des metallgestützten AOX-Abbaus von RKM-haltigen Abwässern

29

