

Auf die harte Tour

Vollständige Oxidation von Abwasser-schadstoffen mit Diamantelektroden

Die chemische Oxidation mit Diamantelektroden stellt eine kostengünstige Alternative zu konventionellen Entsorgungsverfahren; eine Direkteinleitung inklusive der Betriebsmittelkosten ist oft sogar günstiger als die Abwassergebühren der Indirekteinleitung. Eines der wichtigsten Kennzeichen dieses Verfahrens ist seine Einfachheit: Außer Strom werden keine weiteren Betriebsmittel benötigt.

Bei dem Advanced Oxidation Process (AOP) handelt es sich um ein Verfahren, bei dem durch Einsatz von synthetischen Diamantelektroden bei der Wasserelektrolyse anstelle von Sauerstoff hier die extrem effektiven OH-Radikale gebildet werden. Diese oxidieren alle gelösten organischen Abwasserinhaltsstoffe, sichtbar durch die Veränderung der Parameter CSB, KW und AOX und der Farbe, wie beispielsweise beim Entfärben von Abwässern aus der Textilindustrie.

Besonderheit: Form der Wasserzersetzung

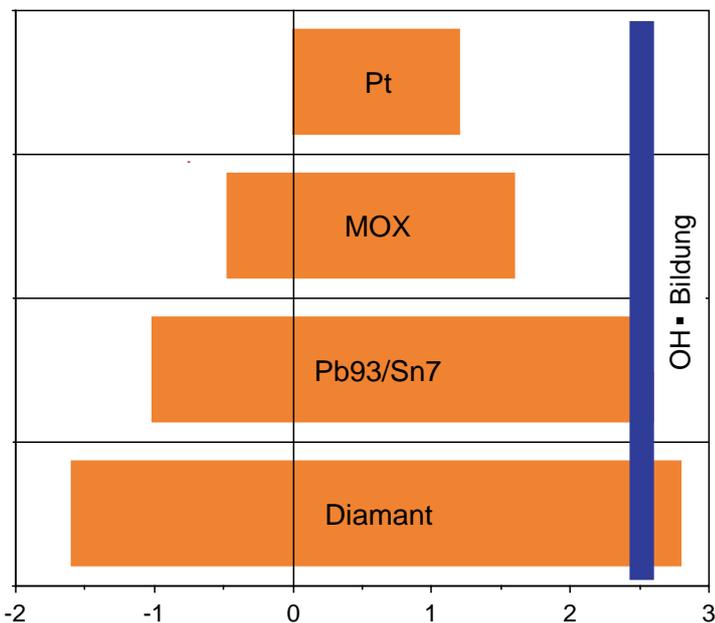
Bei 2500 °C wird aus den Gasen Methan und Wasserstoff eine dünne, nur wenige tausendstel Millimeter dicke kristalline Diamantschicht auf ein leitfähiges Trägermaterial aufgebracht. Durch eine Dotierung mit dem Element Bor wird der Diamant leitfähig. Das elektrochemische Verhalten dieser Elektroden wird darüber hinaus durch die polykristalline Diamantschicht bestimmt. Diamantelektroden weisen eine extrem hohe Stabilität gegenüber aggressiven Wasser-

inhaltsstoffen auf. Die besondere Eigenschaft der Diamantelektroden ist die Form der Wasserzersetzung. Während bei der Elektrolyse üblicherweise Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff gespalten wird, liefert die Diamantelektrode einen Arbeitsbereich, in dem anstelle von Sauerstoff entweder Ozon oder hochreaktive Hydroxylradikale gebildet werden.

Bild 1 zeigt diese Eigenschaft schematisch für verschiedene Elektrodenmaterialien. Es zeigt sich, dass der Diamant die höchste Überspannung für die Bildung von Sauerstoff aufweist. Für die Wasserbehandlung bietet der Diamant allein auch schon bei einem Potenzial von wenigen Volt die Möglichkeit, aus der Spaltung von Wasser Hydroxylradikale zu bilden. Durch Hydroxylradikale können organische Stoffe, wie etwa Öl-Wasser-Emulsionen, Phenole, endokrine Disruptoren, Hormone, EDTA, organische Farbstoffe usw., durch ihr hohes Oxidationspotenzial vollständig zu CO₂ oxidiert werden.

Neigt ein Abwasser zu starken Ablagerungen, so setzt man als Kathode (-) und Anode (+) eine Diamantelektrode ein, die dann durch die ständige Polumkehr frei von Ablagerung gehalten wird. Zeigt das Abwasser eine geringe Neigung zu Ablagerungen, kann auf die Polumschaltung verzichtet werden. Anstatt einer Kathode aus Diamant wird dann eine Kathode aus Edelstahl gesetzt. Im Unterschied zur Anode erfährt die Kathode einen kathodischen Schutz. Bekannt ist dieses elektrochemische Schutzverfahren beim Korrosionsschutz von erd- oder wasserverlegten Rohrleitungen, bei Tanks und bei Schiffen.

Dr.-Ing. Oliver Debus,
Geschäftsführer, Waco
Wassertechnik Consult



1: Arbeitsbereiche verschiedener Elektrodenmaterialien bis zur Erzeugung von Wasserstoff (linker Balkenrand) und Sauerstoff (rechter Balkenrand). Blau: notwendiges Potenzial zur Erzeugung von Hydroxylradikalen

Geringe Betriebskosten in der Chemieproduktion

Ein chemischer Industriebetrieb verarbeitet nachwachsende Rohstoffe zu speziellen Grund- und Hilfsstoffen für die chemische Industrie. Hier wurden die ersten Versuche durchgeführt. Unter anderem werden pflanzliche Fettsäuren durch Konjugenisierung oder Additionsreaktionen bei hohem Druck und hoher Temperatur verändert.

Durch den Einsatz von Schwefelsäure weist das anfallende Abwasser neben einer extrem hohen Salzkonzentration und einem niedrigerem pH-Wert ebenfalls eine hohe organische Verunreinigung in Form von Fetten auf (2300 mg CSB/l). Die Temperatur des Abwassers liegt zwischen 70 und 90 °C. Weder die hohen Salzgehalte noch die hohe Temperatur sind einer biologischen Behandlung zuträglich. Ziel der Abwasserreinigung ist es, die organische Verunreinigung des Abwassers auf eine Konzentration des CSB auf Werte < 100 mg/l zu verringern und somit eine Direkteinleitung in den Vorfluter (Nordsee) zu ermöglichen. Die Pilotanlage wurde im Produktionsbereich aufgebaut, sodass realistische Aussagen getroffen werden konnten. Die Elektrolysezelle, die mit dem zu behandelnden Abwasser durchströmt wird, ist in Bild 2 dargestellt. Die dazugehörigen Diamantelektroden sind rechteckige Platten, die nach Bedarf in die Elektrolysezelle eingehängt werden.

Die Versuche wurden im Batchverfahren betrieben, bei dem zunächst eine definierte Menge Abwasser vom Vorratsbehälter in den Vorlagebehälter gepumpt wird. Sind die Ausgangswerte des Abwassers aufgenommen, so wird das Abwasser über eine bestimmte Zeit kontinuierlich im Kreislauf durch die Elektrolysezelle gepumpt. Ein Rührwerk im Behälter sorgt für eine ständige Durchmischung. Am Transformator lässt sich die Stromstärke und damit die Menge der gebildeten Hydroxylradikale variieren. Nach Ablauf der Behandlungszeit entleert sich der Behälter automatisch, und der Gesamtpro-

zess wird erneut gestartet. Die Entnahme der Proben erfolgt auf einer Zeitachse aus dem volldurchmischten Batchbehälter.

Das Ziel der Versuche bestand darin, die Wirksamkeit des Verfahrens für das vorliegende Abwasser nachzuweisen sowie die optimalen Einstellungen in Bezug auf Verweilzeit des Abwassers und Stromstärke bzw. Stromdichte (A/m^2) zu ermitteln. Bei der Betrachtung der angewendeten Ladungsmenge zeigt sich, dass die hohe Stromdichte von 100 mA/cm^2 unter ökonomischen Aspekten nicht sinnvoll ist, da hier die Effizienz gegenüber 70 und 30 mA/cm^2 nachlässt. Je geringer die Konzentration an organischer Belastung, desto geringer kann auch die Anzahl der OH-Radikale sein, da sonst zu viele ungenutzt abreagieren.

Selbst Tankwagenreinigung kein Problem

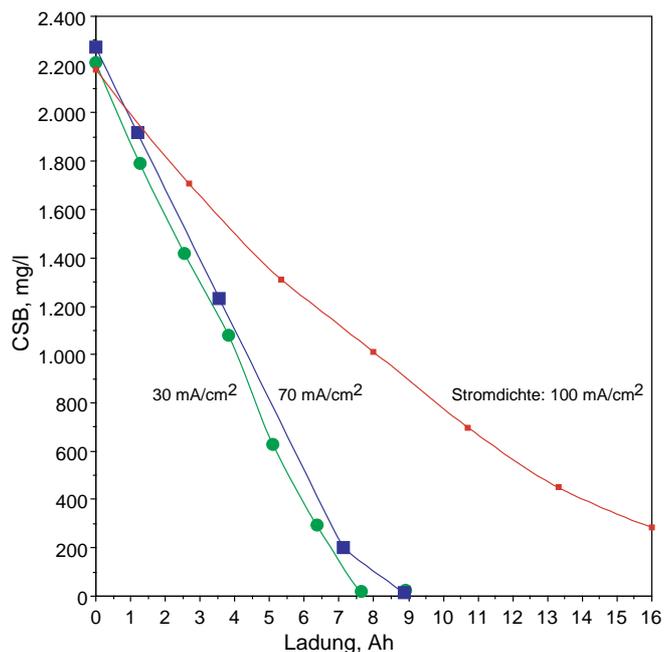
Bei der Stromdichte von 30 mA/cm^2 ergeben sich die geringsten Betriebskosten. Die Betriebsmittelkosten für die Behandlung und die Gebühren Direkteinleitung liegen dabei deutlich unter den Abwassergebühren für die Indirekteinleitung (städtischer Kanal). Es ist nicht nur aufgrund des hohen Sulfatgehaltes eine Indirekteinleitung (Grenzwert 400 mg/l als Schutz vor Betonkorrosion) untersagt, sondern eine Direkteinleitung (Nordsee) ist auch aus ökonomischen Gründen sinnvoll anzustreben. Bei einem CSB-Verschmutzerzuschlag für das Einleiten in den städtischen Kanal ist der ökonomische Anreiz noch größer (Bild 3).



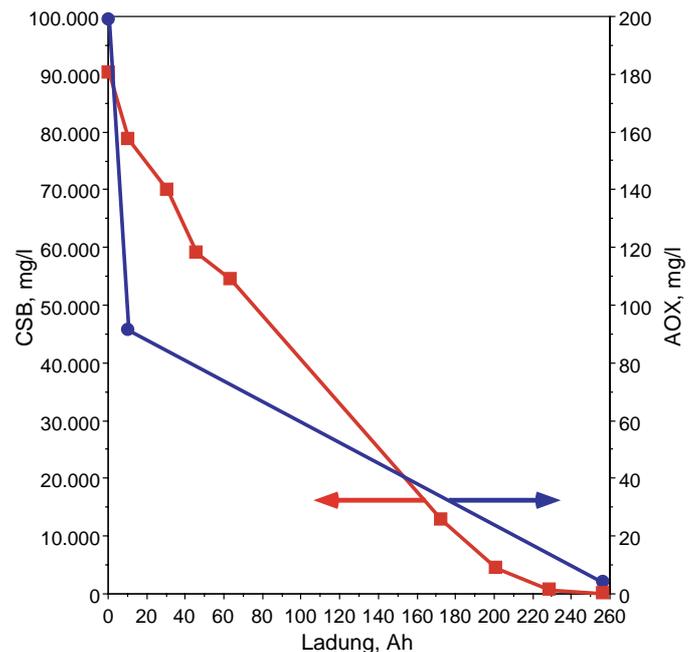
2: Elektrolysezelle mit Diamantelektroden für Batch und kontinuierlichen Betrieb zur Entfernung von biologisch nicht abbaubaren Abwasserinhaltsstoffen

Beim Reinigen von Tankwagen fallen zum Teil hoch belastete Abwässer, die leicht- und schwerflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe enthalten, mit $90\,000 \text{ mg CSB/l}$ oder auch mehr an. Als Summenparameter gibt der AOX den Gesamtgehalt von 200 mg Chlor/l über alle halogenierten Verbindungen an (Bild 4).

Die organischen Abwasserinhaltsstoffe werden vollständig durch die Elektrolyse mit Diamantelektroden entfernt. Diese vollständige Umsetzung zu Kohlendioxid wird sonst nur mit thermischen Verfahren bei hoher Temperatur erreicht. Da jedoch der organische



3: CSB-Abbaukurve des Abwassers aus einer chemischen Fabrik zur Direkteinleitung



4: CSB- und AOX-Elimination von hochbelasteten Abwässern aus der Tankwagenreinigung

Advanced Oxidation Process

Für die Reinigung von biologisch schwer oder nicht abbaubaren Abwässern steht heute das Verfahren der chemischen Oxidation mit Diamantelektroden in Form eines Advanced Oxidation Process (AOP) zur Verfügung. Durch die vorwiegende Bildung von OH-Radikalen entsteht ein hohes Potenzial für die Umwandlung von organischen Stoffen in anorganische Verbindungen wie H_2O , CO_2 und Chlorid, ohne dass hierbei Reststoffe anfallen. Dabei werden sowohl die Grenzwerte beispielsweise des CSB-Gehaltes für die Direkteinleitung als auch die Summenparameter wie Färbung und AOX und KW für die Direkt- bzw. Indirekteinleitung unterschritten.

Anteil im Abwasser mit 9 % für eine Verbrennung relativ gering ausfällt, sind der Heizwert gering und die Verbrennungskosten hoch. Auch die katalysatorunterstützten

Oxidationen, die bei hohem Druck und Temperaturen um 400 °C stattfinden, haben nur eine begrenzte Umsetzung sowohl der Organik als auch des AOX. Diesbezüglich ist

die Genehmigung einer Elektrolyse mit Diamantelektroden einfach, da weder Druckbehälter verwendet werden noch Abgasemissionen oder Abfall anfallen. Daher unterliegt das Verfahren auch keiner aufwändigen Genehmigung wie zum Beispiel nach BImSchG.

Die chemische Oxidation mit Diamantelektroden stellt eine kostengünstige Alternative zu konventionellen Entsorgungsverfahren und ist bei dem beschriebenen Beispiel zur Direkteinleitung inklusive der Betriebsmittelkosten sogar günstiger als die Abwassergebühren der Indirekteinleitung. Eines der wichtigsten Kennzeichen dieses Verfahrens ist seine Einfachheit: Außer Strom werden keine weiteren Betriebsmittel benötigt. Die Diamantelektroden sind im ersten Anwendungsfall seit zwei Jahren unversehrt im Einsatz, sodass mit Standzeiten von mindestens drei bis vier Jahren zu rechnen ist.