

Pharma	Food	Kosmetik	Chemie
✓✓	✓✓	✓✓	✓✓
Planer	Betreiber	Einkäufer	Manager
✓✓	✓✓✓		

DIAMANTEN WERDEN RADIKAL

Oxidation von Abwasserschadstoffen mit synthetischen Diamant-Elektroden Sollen schwer abbaubare, giftige Stoffe aus dem Wasser entfernt werden, endet das nicht selten in einer Materialschlacht. Mehrere Verfahren und zahlreiche Chemikalien können dafür nötig sein. Doch es geht auch einfacher: mit Strom und synthetischen Diamant-Elektroden. Wie das funktioniert, wird hier an den Beispielen von EDTA, Ammoniumsulfat und Carbonsäuren erklärt.



Abwasserreinigung auf mexikanisch: Selbstgebaute Diamant-Elektroden-Reaktor-Kaskade (5 m³/h) der mexikanischen Tequilera Corralejo

Immer wenn die Biologie Schadstoffe nicht abbauen kann bzw. die Überwachungsbehörden Grenzwerte vor Vermischung festsetzen, kommen physikalisch-chemische oder thermische Verfahren zum Einsatz. Die einfachste Art und Weise, organische Verbindungen vollständig zu eliminieren, ohne sie (nur) anzureichern, ist die Oxidation mittels OH-Radikalen (OH·). OH-Radikale besitzen ein hohes Oxidationspotenzial und können organische Stoffe, wie AOX, Methyl-Tertiär-Butyl-Ether (MTBE), perfluorierte Tenside (PFT), Aromate oder Farbstoffe, mineralisieren. Organop-haltige Verbindungen und Phosphit werden zu Phosphat aufoxidiert und dann mit Kalzium oder Eisen gefällt. Die OH-Radikale oxidieren Verbindungen unabhängig von ihrer chemischen Struktur, während chemische oder biologische Oxidationsverfahren nur selektiv bestimmte Verbindungen bevorzugen. Letztere müssen aber nicht die Schadstoffe sein.

OH-Radikale können sehr effizient mit Diamant-Elektroden erzeugt werden. Dazu wird eine polykristalline Diamantschicht auf ein äußerst resistentes Substrat aus Niob in einer Vakuumkammer aufgetragen. Durch die Dotierung

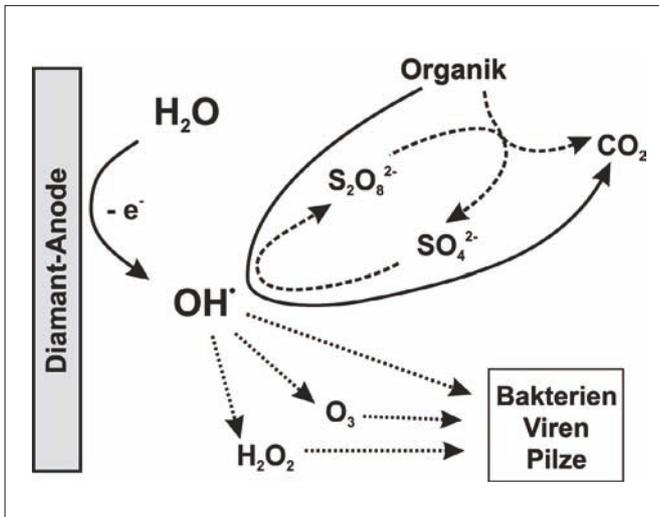


Autor

Dr. Oliver Debus,
Geschäftsführer WaCo
Wassertechnik Consult

mit Bor wird der synthetische Diamant – hergestellt aus Wasserstoff und 1 % Methan – leitend. Während bei der Elektrolyse üblicherweise Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff gespalten wird, liefert die Diamant-Elektrode einen Arbeitsbereich, in dem anstelle von Sauerstoff entweder Ozon (O₃) oder hochreaktive OH-Radikale gebildet werden. Ozon wird im Reinst- und Trinkwasserbereich mit ge-

Wirkungsweise der Diamant-Elektroden



Die Reaktionsmöglichkeiten der OH-Radikale: entweder direkt oder über Persulfat

ringer Leitfähigkeit erzeugt. Hier werden die Diamant-Elektroden vorwiegend in der Pharma- und Lebensmittelindustrie zur Desinfektion von Produkt-Wasser, Behältern und Leitungen eingesetzt. Im Abwasserbereich bei einer höheren Leitfähigkeit entstehen dagegen hauptsächlich OH-Radikale. Die Ausbeute beträgt dann annähernd 100 %. Um die Wirkungsweise des Verfahrens zu veranschaulichen, werden im Folgenden zwei Branchen mit ihren Abwasserinhaltsstoffen beschrieben und der Eliminationsweg erläutert.

Abwasserinhaltsstoffe werden zu harmlosen Gasen

CSL Behring ist ein führender Hersteller von Plasmaderivaten. Das Unternehmen produziert nahezu ein Fünftel aller weltweit auf Plasma-Basis hergestellten Arzneimittel. Am Standort Marburg werden Produkte nach unterschiedlichen Chargenherstellungsprozessen gewonnen. Das anfallende Prozessabwasser ist unter anderem mit EDTA und Ammonium belastet. Bisher wurden diese Inhaltsstoffe mit aufwändigen Verfahrensschritten aus dem Abwasser entfernt. Dass die Abwasserreinigung mit Hilfe der Diamant-Elektroden einfacher funktioniert, konnte mit einer Pilotanlage erfolgreich getestet werden. Der Diamant-Elektroden-Reaktor oxidiert die organischen Abfallstoffe einschließlich der Zwischenprodukte vollständig zu CO_2 . Während die Abfallstoffe oxidiert werden, entfärbt sich das zu Anfang braune Abwasser. Das Ammonium wird an der Anode zu Nitrat oxidiert und kann anschließend an der Ka-

thode zu N_2 reduziert werden. Will man den Stickstoff vollständig eliminieren, wird am besten eine geteilte Elektrolysezelle verwendet. Mit dieser Vorgehensweise lässt sich auch der Stickstoff aus der Oxidation von Proteinen vollständig entfernen.

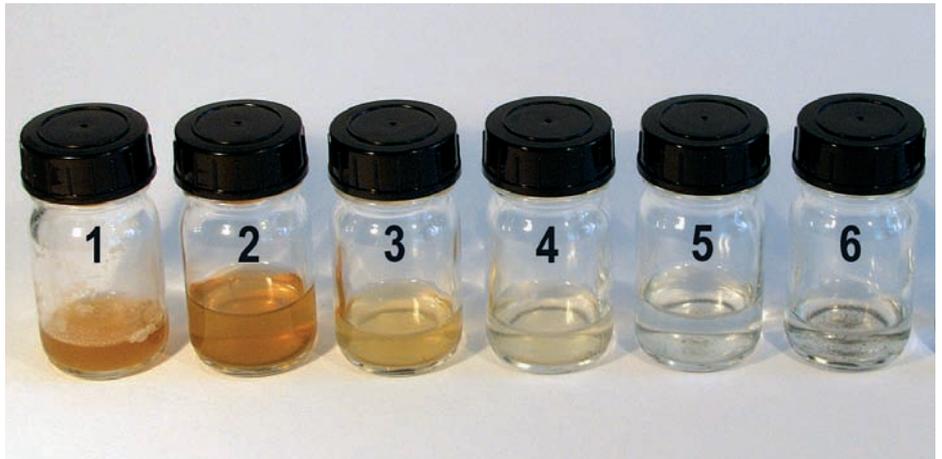
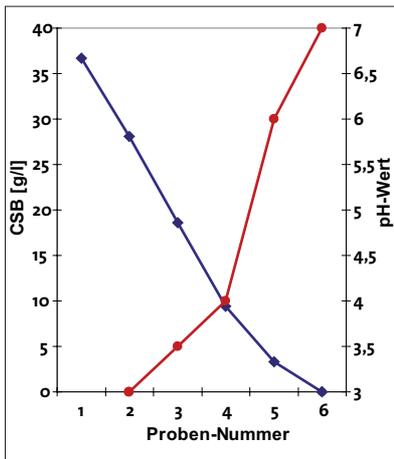
Hochprozentige Abbauleistung

Tequila ist der Saft der Agavenpflanze aus der Region Tequila im mexikanischen Staat Jalisco. In dieser Region werden auf über 50 000 ha Agaven angebaut. Bei der Produktion von Tequila werden zunächst die Agavenherzen ausgekocht und anschließend der gewonnene Saft vergoren. Dieser Tequilamost enthält am Ende des Gärprozesses neben Wasser und

Mit Hilfe der Diamantelektroden können Abwässer ohne den Einsatz von Chemikalien gereinigt werden

Alkoholen auch Aldehyde und Ester, die zum Teil für das charakteristische Tequilaaroma verantwortlich sind. Um unerwünschte Inhaltsstoffe zu entfernen, muss der Most anschließend destilliert werden. Das Ergebnis ist ein weißer Tequila mit einem Alkoholgehalt von 40 bis 57 %. Das bei der Tequilaproduktion entstehende Abwasser enthält verschiedene Alkohole, wie Methanol, Ethanol und andere höhere Alkohole, Aldehyde, Phenole sowie diverse Carbonsäuren. Das Abwasser hat einen hohen chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) und wegen der Carbonsäuren einen niedrigen pH-Wert.

Abwasserreinigung einer Tequila-Produktion



Mit der eingebrachten elektrischen Ladung sinkt der CSB (blaue Kurve) im Abwasser der Tequila-Produktion. Gleichzeitig steigt der pH-Wert (rote Kurve) und das Abwasser wird entfärbt, wie die jeweiligen Abwasserproben im rechten Bild zeigen

Es hat einen hohen Schlammanteil und enthält Mikroorganismen. In einer durchschnittlich großen Destillerie wie Corralejo, in der täglich 4000 l Tequila

Organische Inhaltsstoffe werden einschließlich der Zwischenprodukte vollständig zu CO₂ oxidiert

produziert werden, fallen etwa 50000 l Abwasser an.

Das Abwasser ist zunächst hellbraun gefärbt und wird im Laufe des Abbaus immer klarer. Der CSB sinkt von über 36000 mg O₂/l Abwasser auf einen Wert unterhalb der Nachweisgrenze. Der anfangs sehr niedrige pH-Wert, der typisch für organische Carbonsäuren ist, steigt bis in den neutralen Bereich, während die Säuren, beispielsweise Apfelsäure, abgebaut werden. Über die Messung des pH-Wertes könnte deshalb auch der Endpunkt der Reaktion bestimmt werden. Die Farbe des Abwassers ist dafür nicht

ausschlaggebend. Probe 5 ist bereits klar, obwohl der CSB noch bei 3400 mg/l liegt. Dank des neutralen pH-Wertes muss das gereinigte Abwasser nicht mehr neutralisiert werden, bevor es abgeleitet wird. Die Tequileria Corralejo betreibt die großtechnische Oxidation mit 5 m³/h bereits seit zwei Jahren. Im Gegensatz zur ehemaligen biologischen Behandlung des Abwasser-Schlamm-Gemisches verfügt das Werk damit über ein zuverlässiges und stabil laufendes Verfahren.

Die Stärke liegt in der Einfachheit

Das größte Plus an dem modernen Verfahren der Diamant-Elektroden ist die Einfachheit: Außer Strom werden keine weiteren Betriebs- oder Neutralisationsmittel benötigt, da die Elektroden auch in Säuren oder Laugen oxidieren und außerordentlich beständig sind. Sogar Persulfat in stark sauren Schwefelsäurelösungen (15 Gew.-%) kann mit ihnen hergestellt werden. Sollten sich Ablagerungen aus dem Abwasser bilden, wird

die Elektrode durch Polumkehr sauber gehalten. Wenn das Abwasser nur wenig aggressiv ist, kann die Kathode auch aus Edelstahl sein. Während der Elektrolyse ist sie kathodisch geschützt. Die Behandlung kann im Batch oder kontinuierlich erfolgen. In der Regelung von Batch-Anlagen ist ein Berechnungsmodell enthalten, in das der CSB-Anfangs- und Endwert, das Volumen und die Elektrodenfläche als Ausgangsparameter in die Berechnung eingehen. Mit diesem Modell kann die Stromstärke optimal der jeweiligen Konzentration angepasst und eine hohe Stromeffizienz erreicht werden. Aber auch eine mögliche Überdosierung, wie beim Einsatz von Chemikalien, hat keine Nebenwirkungen: Die OH-Radikale sind im Ablauf nicht mehr nachweisbar. Mehrere Anlagen wurden bereits in Deutschland, Schweden und Mexiko installiert.

Fazit: Für die Reinigung von biologisch schwer oder nicht abbaubaren Abwasserinhaltsstoffen wird heute das Verfahren der Elektrolyse mit Diamant-Elektroden in Form eines Advanced Oxidation Process (AOP) erfolgreich eingesetzt. Durch die OH-Radikale werden organische Verbindungen mineralisiert, ohne dass Chemikalien eingesetzt werden oder Reststoffe entstehen. Wertvolle Metalle lassen sich kathodisch zurückgewinnen. Die chemische Oxidation mit Diamant-Elektroden ist damit eine kostengünstige Alternative zu konventionellen Entsorgungsverfahren. ■

ENTSCHEIDER-FACTS

Für Planer und Betreiber

- Mit Hilfe von Diamant-Elektroden kann nicht nur verunreinigtes Prozesswasser aufbereitet werden, zahlreiche Brauereien und Pharmabetriebe halten damit auch ihr Produktwasser in den langen Leitungssträngen keimfrei, ohne das Desinfektionsmittel die spätere Produktqualität beeinträchtigen. Gegenüber der Heißwasserdesinfektion wird außerdem viel Energie gespart.
- Im Reinstwasserbereich erzeugen die Diamant-Elektroden Ozon, im Abwasserbereich OH-Radikale. Die OH-Radikale mineralisieren mit ihrem hohen Oxidationspotenzial Verbindungen wie EDTA oder Carbonsäuren.
- Es entstehen keine Reststoffe, die Zwischenprodukte werden vollständig abgebaut.
- Ammonium kann an der Anode zu Nitrat oxidiert werden, das an der Kathode schließlich zu elementarem Stickstoff reduziert wird.

KONTAKT www.pharma-food.de

Weitere Infos

P+F 610