

Elektrochemische Oxidation zur Behandlung von Wasser und Abwasser durch die Elektrolyse mit Diamantelektroden

Dr.-Ing. Andreas Rüdiger

www.abwasser-sachverstaendiger.de

Zusammenfassung

Die stetig steigenden Anforderungen an eine weitergehende Reinigung von Prozesswässern und Abwässern aus besonders verschmutzten Teilströmen von Industrie und Kommunen erfordern neue wirksame Methoden der Wasserbehandlung. Dabei hat in den letzten Jahren die Bedeutung von fortschrittlichen Oxidationsprozessen – Advanced Oxidation Processes (AOP) stark zugenommen. Die Verbreitung dieser Systeme ist jedoch bislang nicht sehr groß, da viele dieser Verfahren mit gewissen Einschränkungen behaftet sind. Ein neues zukunftsweisendes Verfahren ist das der Elektrolyse mit Diamantelektroden, die herkömmliche Elektrodenmaterialien hinsichtlich Stabilität und elektrochemischer Eigenschaften bei weitem übertreffen.

1. Aufbau und Funktionsweise von Diamantelektroden

Bei den eingesetzten Diamantelektroden handelt es sich um eine dünne, nur einige tausendstel Millimeter starke kristalline Diamantschicht auf einem leitfähigen Trägermaterial (siehe Abbildung 1). Das elektrochemische Verhalten dieser Elektroden wird dabei durch die Diamanten bestimmt. Dadurch weisen die Diamantelektroden eine extrem hohe Stabilität gegenüber aggressiven Wasserinhaltsstoffen auf.

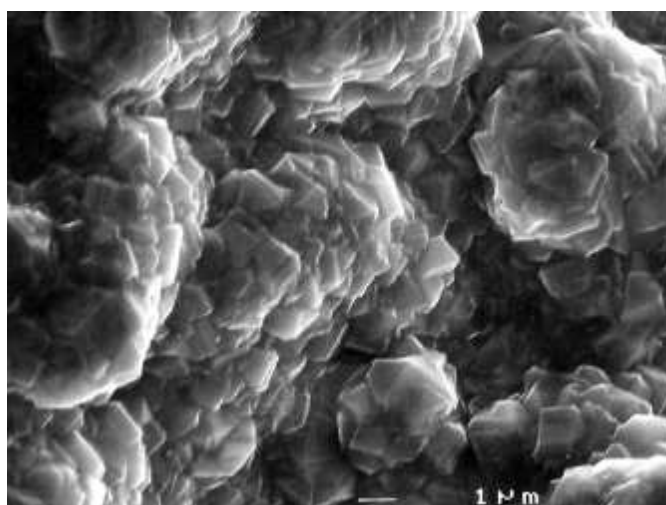


Abbildung 1: Kristalline Diamantschicht auf einer Elektrode

Die herausragende Eigenschaft ist eine besondere Form der Wasserzersetzung. Während bei der Elektrolyse normalerweise Wasser direkt in Wasserstoff und Sauerstoff gespalten wird, liefert die Diamantelektrode einen Arbeitsbereich, in dem anstelle von Sauerstoff entweder Ozon oder sogar hochreaktive Hydroxylradikale gebildet werden. In Abbildung 2 wird diese Eigenschaft schematisch für verschiedene Elektrodenmaterialien dargestellt. Es ist erkennbar, dass der Diamant die höchste Überspannung für die Bildung von Sauerstoff aufweist. Für die Wasserbehandlung liefert der Diamant bei einem Potenzial von wenigen Volt die Möglichkeit, allein aus der Spaltung von Wasser, Hydroxylradikale zu bilden.

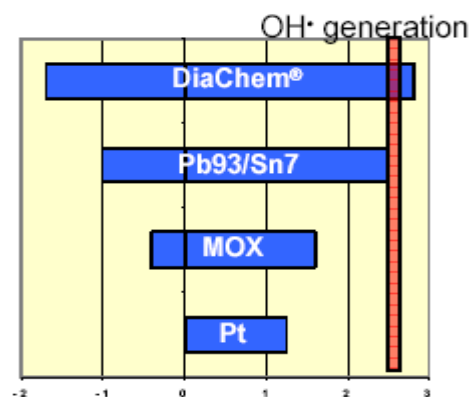


Abbildung 2: Arbeitsbereiche verschiedener Elektrodenmaterialien bis zur Erzeugung von Wasserstoff (linker Balkenrand) und Sauerstoff (rechter Balkenrand). Orange dargestellt ist das notwendige Potenzial zur Erzeugung von Hydroxylradikalen

Die Hydroxylradikale sind bekanntermaßen in der Lage, alle organischen Belastungen vollständig zu CO_2 zu oxidieren. Damit können die beispielhaft aufgeführten organischen Verunreinigungen im Wasser entfernt werden: Öl-Wasser-Emulsionen, Phenole, endokrine Disruptoren, Hormone, EDTA, organische Farbstoffe, ... Gleichmaßen ist es möglich, die Diamantelektroden für die Wasserdesinfektion einzusetzen.

2. Versuche auf einer Demonstrationsanlage

Um die Wirksamkeit dieses neuen Verfahrens unter Beweis zu stellen wurden in einem Industriebetrieb mit vorhandenem Reinigungsbedarf für einen speziellen Abwasserteilstrom Versuche mit einer Demonstrationsanlage durchgeführt.

Der anfallende Abwasserteilstrom weist neben hohen Salzkonzentrationen und niedrigem pH-Wert auch noch organische Verschmutzungen in Form von Fetten auf (CSB bis zu 1800 mg O₂/l) und ist daher durch konventionelle Verfahrensweisen schwer oder gar nicht zu reinigen. Zusätzlich wirkt sich die Temperatur des Abwassers von 70°C bis 90°C erschwerend für übliche Abwasserbehandlungen aus.

Da zukünftig Fabrikationserweiterungen geplant sind und die Menge des Abwasserteilstroms zunehmen wird, wäre die betriebseigene Kläranlage damit überfordert. Daher soll eine Vorbehandlung des Abwasser durch die Elektrolyse mit Diamantelektroden durchgeführt werden, um die nötige Reduktion des CSB auf < 100 mg/l zu erreichen und eine Direkteinleitung zu ermöglichen.

3. Aufbau der Versuchsanlage

Die Demonstrationsanlage wurde an geeigneter Stelle im Produktionsbereich aufgebaut, so dass problemlos eine Förderung des zu behandelnden Abwassers in die Anlage und eine Ableitung des behandelten Abwassers aus der Anlage möglich war.

Die Demonstrationsanlage besteht im Wesentlichen aus der Elektrolysezelle mit zugehörigem Gleichstrom-Transformator, einem Batchbehälter mit Rührer und Abluftventilator, zwei Druckluftbetriebenen Membranpumpen, mehreren Ventilen, einer Füllstandsmessung und der Steuerung.

Die Demonstrationsanlage wird im Batchverfahren betrieben, bei dem zunächst eine definierte Menge Abwasser mit Hilfe der ersten Pumpe vom Vorratsbehälter in den

Batchbehälter gepumpt wird. Dieses wird dann je nach Versuchsanforderungen mittels einer Dampfzange auf die gewünschte Temperatur gebracht. Nach Erreichen der Solltemperatur wird das Abwasser mit der zweiten Pumpe über einen bestimmbaren Zeitraum kontinuierlich durch die Elektrolysezelle gepumpt. Dabei kommt es durch den Rührer zu einer ständigen Durchmischung. Am Transformator lässt sich die Stromstärke und damit die Menge der zu erzeugenden Hydroxylradikale variieren. Nach Ablauf der Behandlungszeit entleert sich der Behälter und der Gesamtprozess kann erneut gestartet werden. Die folgende Abbildung 3 zeigt das Verfahrensschema:

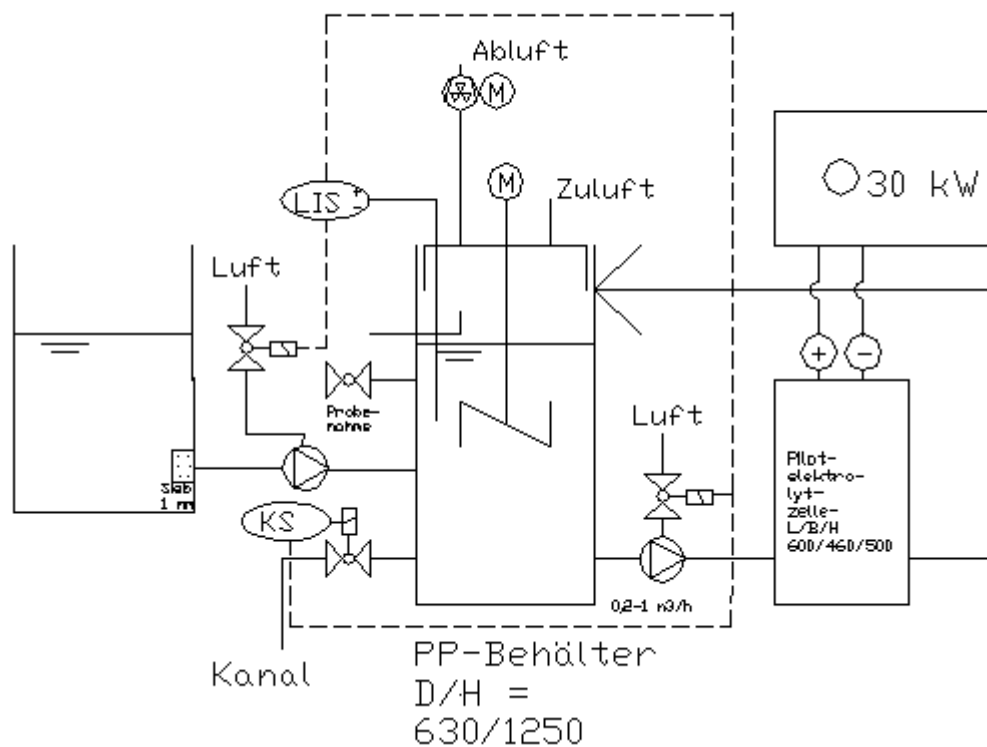


Abbildung 3: Verfahrensschema

Die Probennahme erfolgte am dafür vorgesehenen Probennahmehahn aus dem volldurchmischten Batchbehälter.

4. Ergebnisse der Versuche an der Demonstrationsanlage

Die Versuche zeigten, dass mit Hilfe der Elektrolyse mit Diamantelektroden trotz der hohen Salzgehalte und des niedrigen pH-Wertes ein sehr starker CSB-Abbau möglich ist. Die Intensität des Abbaus ist abhängig von der Temperatur des Abwassers und von der Stromstärke bzw. Stromdichte (A/m^2), mit der die Elektroden betrieben werden, da die Stromdichte direkt die Anzahl der Hydroxylradikale bestimmt.

4.1 Abhängigkeit des CSB-Abbaus von der Temperatur

Die folgende Grafik zeigt die Abhängigkeit des CSB-Abbaus von der Temperatur des Abwassers. Der Abbaugrad steigt mit zunehmender Temperatur an, da bei höheren Temperaturen die Vermischung von Fett und Wasser besser erfolgt und chemische Reaktionen allgemein schneller ablaufen. Besonders erwähnenswert ist dabei, dass bei hohen Stromdichten durch die Diamantelektrolyse gebildete Peroxodisulfat, das neben den Hydroxylradikalen insbesondere bei höheren Temperaturen erheblich zum CSB Abbau beiträgt. Peroxodisulfat reagiert bei Temperaturen $> 60^\circ C$ selbständig ab und wirkt dabei als starkes Oxidationsmittel.

Das gewählte Verfahren der Elektrolyse mit Diamantelektroden entspricht unter den gegebenen Abwassereigenschaften in etwa dem technischen Herstellungsprozess von Peroxodischwefelsäure („Marschallsche Säure“; $H_2S_2O_8$) und ihren Salzen den Peroxodisulfaten, bei dem konzentrierte Schwefelsäure- bzw. Sulfatlösungen mit hoher Stromdichte ($\sim 1 A/cm^2$) unter Verwendung von Platinelektroden zur Reaktion gebracht werden.

In der folgenden Abbildung 4 ist sehr gut erkennbar, dass mit steigender Temperatur der Abbaugrad stetig zunimmt. Dargestellt wird der Abbau der gesamten CSB-Fracht im Probevolumen bezogen auf den Energieeintrag in kWh, der sich aus dem Produkt von Stromstärke und der Spannung der Elektroden ergibt.

Bei $50^\circ C$ ist ein Abbau von 34,3 g CSB pro kWh festzustellen, bei $60^\circ C$ sind es 37,5 g / kWh und bei $70^\circ C$ 42,7 g / kWh. Der parallel zu den CSB-Untersuchungen

untersuchte TOC zeigt ebenfalls den guten C-Abbau und die nahezu vollständige Entfernung der organischen Verunreinigungen.

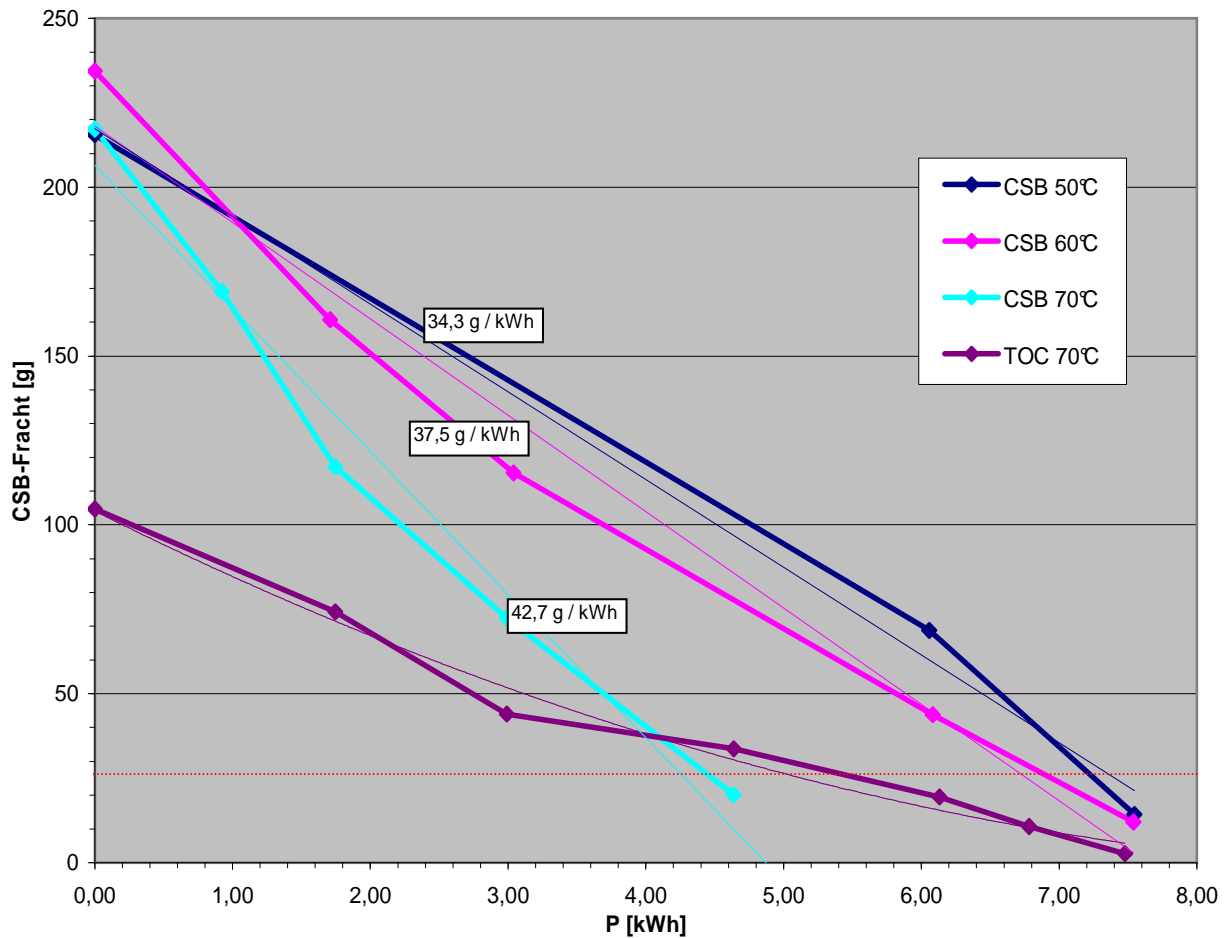


Abbildung 4: CSB Abbau in Abhängigkeit von der Temperatur (bei 350 A)

4.2 Abhängigkeit des CSB-Abbaus von der Stromstärke

Mit Hilfe der Stromstärke (Stromdichte) kann bei der Elektrolysezelle die Erzeugungsmenge der Hydroxylradikale und des Peroxodisulfats beeinflusst werden. Bei hohen Stromstärken werden mehr OH-Radikale und mehr Peroxodisulfat erzeugt als bei niedrigen Stromstärken.

Wie die Versuche in der folgenden Abbildung 5 zeigen gibt es einen Arbeitspunkt, bei dem das Batchbehältervolumen, die Behälterdurchmischung und die Stromstärke sehr gut harmonisieren.

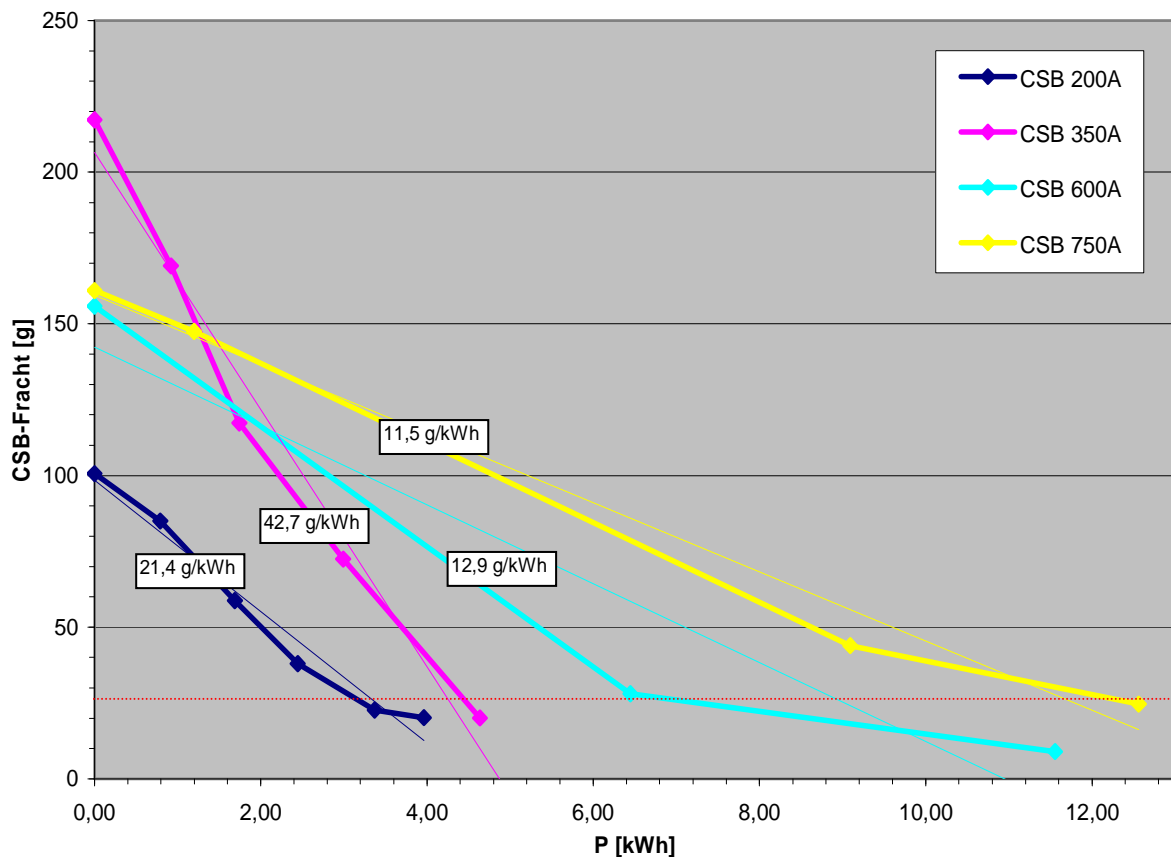


Abbildung 5: CSB Abbau in Abhängigkeit von der Stromstärke (bei 70°C)

Dieser Arbeitspunkt liegt im Fall der Demonstrationsanlage bei einem Batchvolumen von 150 l und einer Umwälzpumpenleistung von 600 l/h im Bereich von 300 – 400 A.

Liegt die Stromstärke darüber, nimmt die Abbauleistung aufgrund der zu geringen Durchmischung der erzeugten OH-Radikale mit den organischen Abwasserinhaltsstoffen ab, da diese dann untereinander abreagieren. Ist die Stromstärke zu gering, werden nicht genügend OH-Radikale zum Abbau der Abwasserinhaltsstoffe erzeugt. Der Arbeitspunkt lässt sich in den Abbildungen 6 + 7 gut erkennen.

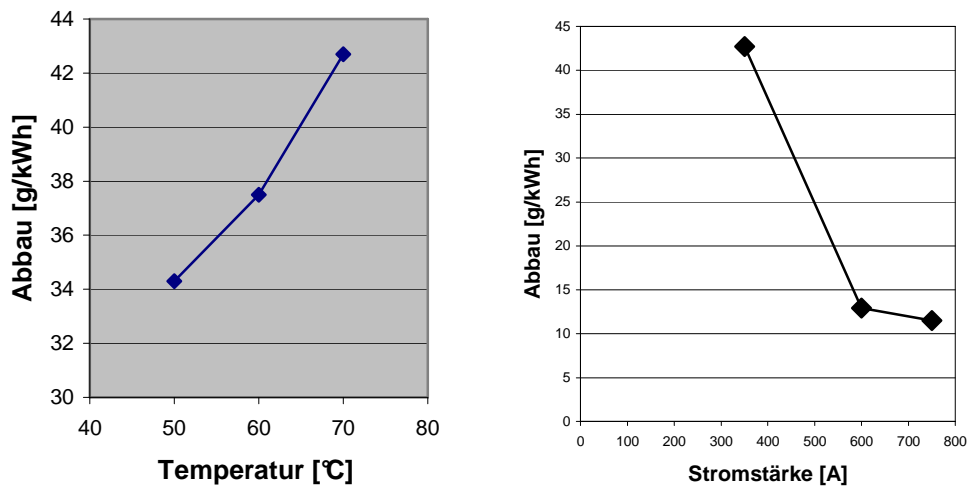


Abbildung 6+7: Abbauraten abhängig von Temperatur und Stromstärke

Die größte Abbaurrate von 42,7 g/kWh ergibt sich bei einer Temperatur von 70°C und einer Stromstärke von 350 A. Theoretisch sind die Abbauraten bei höheren Temperaturen noch größer, die in der Demonstrationsanlage eingesetzte Elektrolysezelle war aber nur für eine Betriebstemperatur bis 70°C ausgelegt, so dass diesbezüglich keine weiterführenden Versuche mit der Demonstrationsanlage stattfinden konnten.

4.3 Versuche mit angepasster Stromstärke

Zur Erhöhung der Energieeffizienz wurden weitere Versuchsreihen durchgeführt, bei denen die Stromstärke von anfänglich 300 A entsprechend dem CSB-Abbaugrad bis auf 50 A heruntergefahren wurde.

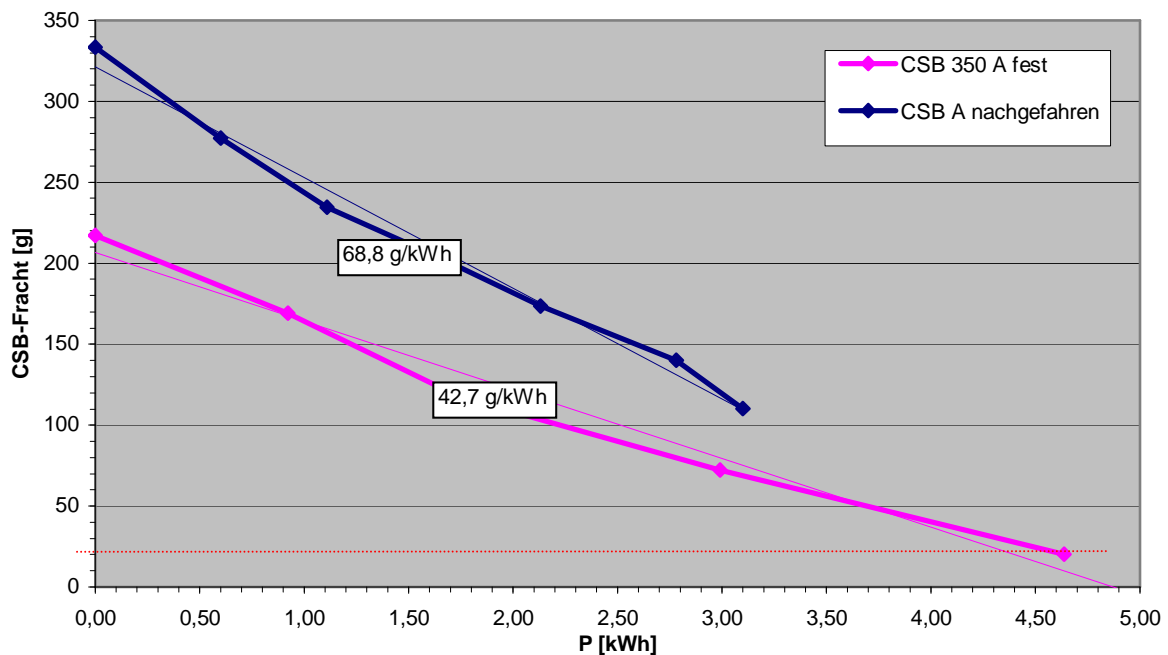


Abbildung 8: CSB Abbau mit nachgefahrener Stromstärke

Bei diesem Versuch wurde die höchste Abbauleistung aller Versuchsreihen von 68,8 g/kWh erreicht, was einer Stromeffizienz von 91 % entspricht. Der Grund hierfür besteht darin, dass es eine Anpassung der Anzahl von OH-Radikalen an die Konzentration der Emulsion gab. Je geringer die Konzentration an organischer Belastung, desto geringer kann auch die Anzahl der OH-Radikale sein, da sonst zu viele ungenutzt abreagieren. Eine modellhafte Beschreibung dieses Verhaltens lieferte die EPFL in Lausanne, wobei CSB – Anfangs- und Endwert, Volumen und Elektrodenfläche als Ausgangsparameter in die Berechnung eingehen. Somit kann dann die Stromstärke optimal der Konzentration angepasst und eine hohe Stromeffizienz erreicht werden. Für diese Untersuchung wurden 176 l Abwasser verwendet. Ausgelegt wurde die Abbauuntersuchung für eine Belastung von $1,3 \text{ g O}_2 \text{ l}^{-1}$, wie sie typisch für das Produktionsabwasser ist. Da aber an diesem Tag das Abwasser deutlich stärker belastet war, nämlich mit $1,9 \text{ g O}_2 \text{ l}^{-1}$, konnte der geforderte Einleitwert mit diesen Parametern nicht erreicht werden. Für die Bestimmung der Effizienz ist die Untersuchung aber ausreichend.

Das Modell der EPFL hat sich bereits vielfach bewährt, allerdings zeigt sich bei hohen Sulfatgehalten und hohen Temperaturen eine Besonderheit, die zu einer Abweichung von dem Modell führt. Einerseits ist die Durchmischung von fetthaltiger

und wässriger Phase bei höheren Temperaturen besser und somit die organische Belastung eher einem Angriff der Hydroxylradikale in der wässrigen Phase zugänglich. Andererseits stellt bei 50°C die Oxidation des in großen Mengen in dem Abwasser vorhandenen Sulfates zum Persulfat eine Konkurrenzreaktion dar. Bei Temperaturen oberhalb von 70°C trägt das gebildete Persulfat erheblich zum Abbau bei, wie der folgenden Abbildung zu entnehmen ist.

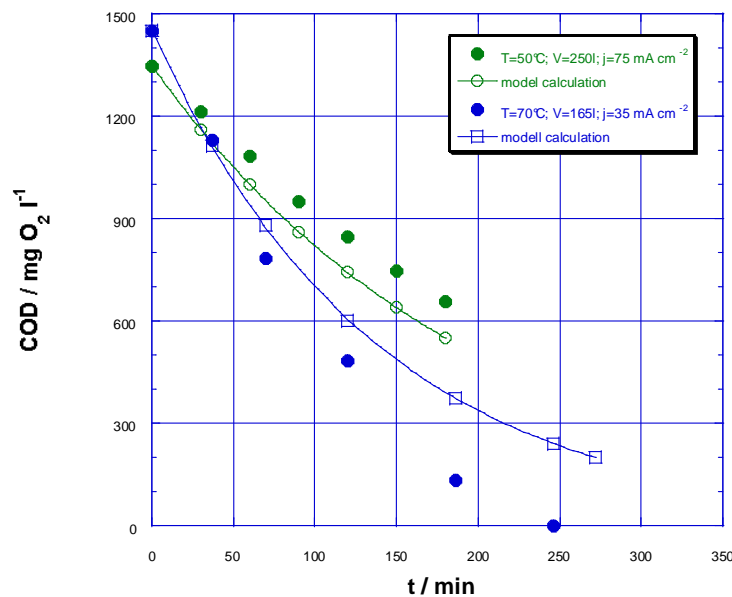


Abbildung 9: Vergleich der erzielten Abbaukurven mit einem Modell von Comninellis und Michaud für zwei unterschiedliche Temperaturen und Stromdichten.

Bei 50°C findet der Abbauprozess im Vergleich zu der Modellberechnung deutlich langsamer statt (grüne ausgefüllte Meßwerte im Vergleich zu grünen Modellwerten). Bei 70°C ist der Abbau schneller als berechnet (blaue ausgefüllte Messdaten im Vergleich zu blauen Modellwerten).

Da die Elektrolysezelle der Pilotanlage aus Polypropylen gefertigt ist, kann sie nur für Temperaturen bis 70°C verwendet werden. Eine spätere Elektrolysezelle kann auch aus PVDF hergestellt werden, wodurch Temperaturen von bis zu 90°C ermöglicht werden. Um weitere Untersuchungen in diesem Temperaturbereich durchführen zu können, wurde eine einfache Laboranordnung gewählt.

Es zeigte sich, dass mit steigender Temperatur die Behandlungsdauer abnahm und zwischen 80°C und 90°C ein optimaler Bereich ist. Die Untersuchung der Stromdichte ergab deutliche Unterschiede zur Modelldarstellung. Hierfür wurde als Arbeitstemperatur 80°C gewählt. Da bei diesen Temperaturen das gebildete Persulfat erheblich zum Abbau beiträgt, kann die Stromdichte über die optimale Stromdichte nach dem Modell von Comninellis und Michaud angehoben werden. In den folgenden Abbildungen ist deutlich zu erkennen, dass eine Stromdichte von 70 mA/cm² die Behandlungsdauer von 170 min. auf ca. 60 min reduziert. Eine weitere Erhöhung der Stromdichte auf 100 mA/cm² führt dann nicht mehr zu einer weiteren Verkürzung der Behandlungsdauer. Bei der Betrachtung der angewendeten Ladungsmenge zeigt sich, dass die hohe Stromdichte von 100 mA/cm² auch unter ökonomischen Gesichtspunkten nicht sinnvoll ist, da hier die Effizienz deutlich niedriger ist.

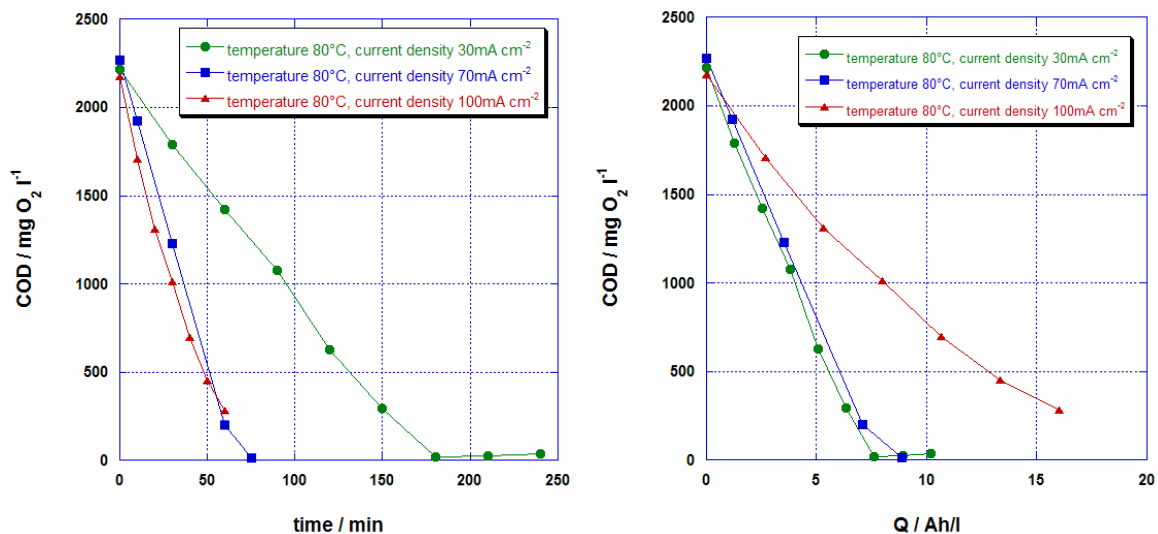


Abbildung 10 + 11: Abbaukurven des Abwassers bei unterschiedlichen Stromdichten. Während die Abbauproduktzeit noch für eine Stromdichte von 70 und 100 mA/cm² gleichermaßen kurz ist, zeigt die Betrachtung der notwendigen Ladung, dass mit einer Stromdichte von 70 mA/cm² am effizientesten abgebaut werden kann.

Zusammenfassend kann man die gesamten Untersuchungen dahingehend beschreiben, dass eine optimale Behandlungstemperatur für dieses Abwasser bei 75°C – 85°C liegt und die höchsten Abbauraten bei diesen Temperaturen wiederum bei niedrigen Stromdichten erzielt werden. Es kann aber die etwas niedrigere Abbauraten bei höheren Stromdichten durch den entsprechenden Zeitgewinn kompensiert werden.

Fazit

Die elektrochemische Behandlung eines ölhaltigen Abwassers aus industrieller Produktion konnte mit Diamantelektroden hocheffizient durchgeführt werden. Es zeigte sich, dass die Behandlung des Wassers hinsichtlich Temperatur und Strom zu optimieren ist, um die Invest- und Betriebskosten zu senken. Sehr positiv wirkt sich der Umstand aus, dass das Abwasser mit hoher Temperatur ($T = 70^\circ\text{C} - 90^\circ\text{C}$) und geringem pH-Wert ($\text{pH} < 1$) anfällt. Diese harschen Bedingungen, die für andere Verfahren erhebliche Schwierigkeiten darstellen, sind für die elektrochemische Behandlung sehr vorteilhaft.

Weiterhin ist die Vorhersagbarkeit des Verfahrens vorteilhaft, da es ein gutes theoretisches Modell für die Oxidation von CSB mit Diamantelektroden gibt. Das Modell kann die praktischen Tests zwar stützen, jedoch nicht ersetzen. Die max. Abbauleistung von $72 \text{ gO}_2 / \text{kWh}$ bei optimierten Parametern wurde bei einer Temperatur von $T = 80^\circ\text{C}$ erreicht. Damit konnte die Anforderung an den CSB-Grenzwert für die Direkteinleitung von $< 100 \text{ mgO}_2/\text{l}$ erfüllt werden. Das Erreichen des Grenzwertes in einer industriellen Abwasserreinigung kann bei einer Anlage mit Diamantelektroden durch TOC-Online Erfassung oder Infrarot-Messung des Öls erfolgen.

Sollte es produktionsbedingt zu ungewöhnlichen Schwankungen im CSB-Gehalt des Abwassers kommen, kann in Grenzen die Abbauleistung durch höhere Ströme angepasst werden. Dies führt zwar zu geringerer Effizienz und höheren Energiekosten, ist allerdings gegenüber der akuten Problemlösung eher nachrangig einzustufen.