

Masterarbeit

Chemisch-physikalische Behandlungsanlagen

Entwicklung einer Technikumsanlage zur Emulsionsbehandlung

erstellt für

Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik

Vorgelegt von:
Manuel Hartl, BSc
m0235106

Betreuer/Gutachter:
O.Univ.Prof.Dipl.-Ing.Dr. Karl E. Lorber
DI (FH) Josef Adam

Leoben, 25.05.2011

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

AFFIDAVIT

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

DANKSAGUNG

An dieser Stelle bedanke ich mich bei allen, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Dies wären zunächst meine Betreuer O.Univ.Prof.Dipl.-Ing.Dr.Karl E. Lorber und DI (FH) Josef Adam, die mich bei meiner Arbeit ständig unterstützt haben.

Ein besonderer Dank gilt meiner Familie, welche mir die Freiheit und die Möglichkeit gab, meinen persönlichen Weg zu beschreiten. Vielen Dank für eure Unterstützung und für euer Verständnis.

Kurzfassung

Chemisch-physikalische Behandlungsanlagen

Entwicklung einer Technikumsanlage zur Emulsionsbehandlung

Die vorgelegte Arbeit hat das Ziel, ein alternatives Verfahren für den Abbau von Öl-Wasser Emulsionen/Gemischen, welche vorwiegend aus der metallverarbeiteten Industrie stammen und über eine chemisch-physikalischen Anlage behandelt werden müssen, näher zu untersuchen. Als Technologie kommt dabei das relativ neue Verfahren der Anodischen Oxidation mittels Diamantelektroden zur Anwendung. Dabei soll zunächst die Eignung für den Abbau von organischen Inhaltsstoffen erforscht und analysiert werden. Im speziellen soll dabei die Reduzierung des chemischen Sauerstoffbedarfes (CSB), welcher einen wesentlichen Kostenfaktor für die Entsorgung/Einleitung darstellt, untersucht werden. In Laborversuchen wurde die generelle Eignung der Anodischen Oxidation für den Abbau des CSB Wertes in unterschiedlichen Medien aus einer nahegelegenen chemisch-physikalischen Behandlungsanlage bewiesen. Resultierend aus den positiven Ergebnissen wurde eine Technikumsanlage direkt am Areal der chemisch-physikalischen (CP) - Behandlungsanlage installiert, mit der das real anfallende Abwasser in einem Bypass des Ablaufes behandelt wurde. Mit einer Wirtschaftlichkeitsberechnung und der Gegenüberstellung von Behandlungskosten mit den Einleitkosten kann eine Abschätzung getroffen werden, ob ein zusätzlicher Behandlungsschritt mit der Anodischen Oxidation in die bestehende Anlage integriert werden soll.

Abstract

Chemical-physical treatment plants

Developing a technical plant for oil-water emulsions/mixtures treatment

The present paper aims at investigating an alternative method for the degradation of oil-water emulsions/mixtures, which mainly originate from metalworking industry and which have to be treated in a physico-chemical plant. The technology applied is the comparative new method of anodic oxidation, using diamond electrodes. At the beginning it is investigated and analyzed if this method is adequate for degrading organic substances. Special attention is paid to the reduction of chemical oxygen demand (COD), which presents an essential cost factor for the disposal/discharge. Introducing liquid wastes laboratory tests, using different media from a nearby physico-chemical treatment plant, the general applicability of the anodic oxidation for degradation of the COD value was proved. Due to the positive results, a technical plant was installed next to the physico-chemical treatment plant, with which the real amount of waste water was treated in a bypass of the discharge. By the evaluation of economic efficiency and the comparison of treatment expenses and discharge costs, it can be estimated if an additional treatment step with the anodic oxidation needs to be integrated into the existing plant.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 EINLEITUNG	4
1.1 Problemstellung	5
1.2 Zielsetzung	5
2 DARSTELLUNG EINER CP ANLAGE	6
2.1 Rahmenbedingungen für CP Anlagen	6
2.2 CPO Anlagen	8
2.3 CPA Anlagen	10
3 THEORETISCHE GRUNDLAGEN ZUR EINGESETZTEN TECHNOLOGIE.....	13
3.1 Anodische Oxidation	13
3.2 Diamantelektroden.....	14
3.2.1 Vor- und Nachteile der Diamantelektroden	15
3.2.2 Anwendungsgebiete	16
3.2.3 Vergleich verschiedener Diamantelektroden	17
3.2.4 Anbieter von Diamantelektroden	19
4 VORVERSUCHE	21
4.1 Laborversuche	21
4.1.1 Aufbau der Laborversuche	23
4.1.2 Batch Versuche	25
4.1.3 Aufbereitung der Daten	25
4.1.4 Versuche im kontinuierlichen Betrieb	33
4.1.5 Erkenntnisse aus den Laborversuchen	39
4.2 Langzeitversuche.....	39
4.2.1 Beschreibung der ersten Versuche	39
4.2.2 Auswertung erste Versuche	40
4.2.3 Beschreibung der zweiten Versuche	42
4.2.4 Auswertung zweite Versuche	42
4.2.5 Beschreibung dritter Versuch	44
4.2.6 Auswertung dritter Versuch	44
4.2.7 Erkenntnisse aus den Langzeitversuchen	45
5 AUFBAU DER TECHNIKUMSANLAGE.....	47

5.1	Rahmenbedingungen der bestehenden Anlage.....	47
5.2	Beschreibung der Technikumsanlage.....	48
5.2.1	Reaktoren.....	48
5.2.2	Elektrische Versorgung.....	49
5.2.3	Umpoleinheit.....	51
5.2.4	Pumpen.....	52
5.3	Betriebsmöglichkeiten.....	52
5.3.1	Batch Betrieb.....	53
5.3.2	Kontinuierlicher Betrieb.....	54
6	ERSTE VERSUCHE	56
6.1	Betrachtete Leitsubstanzen	56
6.1.1	CSB.....	56
6.1.2	BSB ₅	56
6.1.3	Verhältnis BSB ₅ /CSB	57
6.1.4	TOC.....	58
6.1.5	pH Wert	58
6.1.6	Leitfähigkeit.....	58
6.1.7	Temperatur	58
6.1.8	Lipophile schwerflüchtige Stoffe.....	58
6.1.9	Färbung und Trübung	59
6.1.10	Absetzbare Stoffe	59
6.2	Probleme der ersten Versuche und deren Behebung.....	59
6.2.1	Leckagen.....	60
6.2.2	Überlastung einzelner Stromkreise	60
6.2.3	Einstellung der Umpolintervalle.....	60
6.2.4	Analyseprobleme	60
6.2.5	Standardisiertes Probenentnahmeverfahren.....	61
7	VERSUCHSREIHEN MIT DER TECHNIKUMSANLAGE	63
7.1	Versuchsreihe bis V16.....	63
7.2	Versuchsreihe zur Ermittlung der optimalen Einstellungen.....	63
7.3	Versuchsreihen mit Katalysator und/oder statischem Mischer.....	64
7.4	Beobachtete Grundsätze bei allen Versuchen.....	65
7.4.1	Verlauf der Temperatur.....	66
7.4.2	Entwicklung des pH Wertes	66
7.4.3	Tendenz der Leitfähigkeit.....	67

7.4.4	Abbauverhalten der lipophilen Stoffe	68
8	BEWERTUNG DER TECHNIKUMSANLAGE	70
9	WIRTSCHAFTLICHKEITSBETRACHTUNG	72
9.1	Betrachtung bisheriger Kosten:.....	72
9.2	Berechnungsgrundlagen und sonstige relevante Parameter	73
9.3	Kosten durch die Behandlung der Prozessabwässer mit der Anodischen Oxidation.....	74
9.3.1	Fallbeispiel 1: Kreislaufbetrieb	75
9.3.2	Fallbeispiel 2: kontinuierlicher Betrieb	78
10	ZUSAMMENFASSUNG	82
10.1	Projektphasen.....	82
10.2	Einflussfaktoren auf den Behandlungserfolg.....	82
10.3	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	84
11	VERZEICHNISSE	I
11.1	Literaturverzeichnis.....	I
11.2	Abkürzungsverzeichnis	IV
11.3	Tabellen.....	VII
11.4	Abbildungen.....	VIII
12	ANHANG	X

1 Einleitung

In der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL, 2000/60/EG), welche im Jahr 2000 vom Europäischen Parlament und vom Rat beschlossen wurde, kann man die Wichtigkeit von sauberem Wasser erkennen.

„Wasser ist keine übliche Handelsware, sondern ist ein ererbtes Gut, das geschützt, verteidigt und entsprechend behandelt werden muss.“ [1]

Die formulierten Zielsetzungen der Wasserrahmenrichtlinie müssen in österreichisches Recht überführt werden. Die Umsetzung erfolgte im Jahr 2003 durch die Novelle des Wasserrechtsgesetz (WRG 1959) mit den dazugehörigen nationalen Verordnungen (Indirekteinleiterverordnung, Trinkwasserverordnung, Gewässerzustandsüberwachungsverordnung, usw.). Insbesondere der dritte Abschnitt des Wasserrechtsgesetzes handelt von der nachhaltigen Bewirtschaftung, vom Schutz und Reinhaltung der Gewässer.

„Alle Gewässer einschließlich des Grundwassers sind im Rahmen des öffentlichen Interesses und nach Maßgabe der folgenden Bestimmungen so reinzuhalten und zu schützen,

- *dass die Gesundheit von Mensch und Tier nicht gefährdet werden kann,*
- *dass Beeinträchtigungen des Landschaftsbildes und sonstige fühlbare Schädigungen vermieden werden können,*
- *dass eine Verschlechterung vermieden sowie der Zustand der aquatischen Ökosysteme und der direkt von ihnen abhängenden Landökosysteme und Feuchtgebiete im Hinblick auf ihren Wasserhaushalt geschützt und verbessert werden,*
- *dass eine nachhaltige Wassernutzung auf der Grundlage eines langfristigen Schutzes der vorhandenen Ressourcen gefördert wird,*
- *dass eine Verbesserung der aquatischen Umwelt, u.a. durch spezifische Maßnahmen zur schrittweisen Reduzierung von Einleitungen, Emissionen und Verlusten von gefährlichen Schadstoffen gewährleistet wird.“ [2]*

Die Auszüge aus den EU Richtlinien und der nationale Gesetzestext machen deutlich, wie wichtig es ist, mit der Ressource Wasser vernünftig und nachhaltig zu wirtschaften. Durch die Behandlung von Abwässern sollen enthaltene Inhaltsstoffe abgebaut bzw. beseitigt werden, damit die gereinigten Abwässer wieder in die Umwelt eingeleitet werden können und die natürliche Wasserqualität so gut als möglich erhalten bleibt, bzw. die Grundsätze des WRG eingehalten werden. Diese Ziele können nur eingehalten werden, wenn sämtliche anfallende Abwässer gesammelt und, mit zur Verfügung stehenden Techniken, aufbereitet werden.

1.1 Problemstellung

Öl-Wasser Emulsionen bzw. Öl-Wasser Gemische fallen insbesondere laut Bundes-Abfallwirtschaftsplan in der Industrie an und sind als gefährlicher Abfall eingestuft. Dazu gehören 34.334 t Altöle, 25.334 t Bohr- und Schleifemulsionen und Emulsionsgemische sowie 18.893 t Öl-Wasser-Gemische. [3] Diese gefährlichen flüssigen Abfälle werden mit einer chemisch-physikalischen (CP) Behandlungsanlage gereinigt, da die alternativen Möglichkeiten einer Verbrennung bzw. einer Deponierung aufgrund der Eigenschaften dieses Abfalles nicht zielführend ist. [4] Häufig wird das in einer Behandlungsanlage anfallende Abwasser in eine kommunale Kläranlage eingeleitet. Daher muss der Betreiber die Behandlung der eingeleiteten Menge an Abwasser und die darin enthaltene CSB Fracht an den Eigentümer der Kläranlage bezahlen. Es soll in dieser Diplomarbeit untersucht werden, ob es mit der Anodischen Oxidation möglich ist, den CSB Wert von Abwasser zu vermindern und somit die Kosten zur Behandlung des Abwassers reduzieren zu können.

1.2 Zielsetzung

Die gesteckten Ziele, die im Vorfeld dieser Arbeit definiert wurden, waren:

1. Die Ermittlung der grundsätzlichen Eignung der Anodischen Oxidation im Labormaßstab.
2. Mit den Erkenntnissen und den Erfahrungen aus den Laborversuchen soll eine Pilotanlage im Technikumsmaßstab installiert werden, welche das vor Ort anfallende Abwasser behandeln soll. Das Hauptaugenmerk der Behandlung liegt in der Reduzierung des CSB Wertes.
3. Durchführung weiterer Versuchsreihen mit der Technikumsanlage zur Ermittlung der optimalen Einstellungen, mit denen der bestmögliche Abbau des CSB Wertes erreicht werden kann.
4. Als letzter Punkt soll eine Wirtschaftlichkeitsrechnung stehen, die als eine Entscheidungsgrundlage für oder gegen eine Installation der neuen Technik am Standort der CP Anlage dienen soll.

2 Darstellung einer CP Anlage

In den nachfolgenden Kapiteln wird gezeigt, für welchen Zweck chemisch-physikalische Anlagen gebaut wurden, welche Arten von Abfällen damit behandelt werden können und wie sie technisch aufgebaut sind. Zudem soll der Unterschied der Behandlung von anorganisch bzw. organisch belasteten Abwässern dargestellt werden.

2.1 Rahmenbedingungen für CP Anlagen

In Österreich fallen jährlich rund eine Million Tonnen gefährliche Abfälle an, welche einer speziellen Behandlung bedürfen. Nach aktuellen Entwicklungen lässt sich eine Steigerung der Menge für die nächsten Jahre abschätzen. Chemisch-physikalische Behandlungsanlagen sind ein wichtiger Teil dieser Entsorgungskette, ihnen werden jährlich rund 152.000 Tonnen gefährliche Abfälle zur Behandlung übergeben. [5] Gefährliche Abfälle, die aufgrund ihrer Eigenschaften (chemisch, physikalisch oder toxikologisch) einer chemisch-physikalischen Behandlung zuzuordnen sind, lassen sich in folgende Kategorien einteilen: [6]

- „Flüssiger und feststoffhaltiger organisch belasteter gefährlicher Abfall, z.B. Emulsionen, feststoff- und ölhaltige Wässer, Öl- und Benzinabscheider, Rückstände aus Tankreinigungen und ähnliche belastete Wässer. Diese Abfälle stammen vorwiegend aus Betrieben der metall- und mineralölverarbeitenden Industrie sowie von Tankstellen und Kraftfahrzeug-Werkstätten.
- Flüssiger und feststoffbelasteter anorganisch belasteter gefährlicher Abfall, z.B. Säuren, Laugen, cyanid-, nitrit-, chromat-, und schwermetallhaltige Abwässer und Dünnschlämme aus der metallverarbeitenden, der elektrotechnischen und aus der galvanotechnischen Industrie.
- Flüssiger und feststoffhaltiger organisch und anorganisch belasteter gefährlicher Abfall.“

Durch diese Einteilung werden in den CP Anlagen vorwiegend flüssige und pastöse Abfälle aus Industrie und Gewerbe behandelt. Je nach Herkunft und Schadstoffbelastung können verschiedene Verfahren bzw. Verfahrenskombinationen zur Behandlung eingesetzt werden. Es wird grundsätzlich das Ziel einer Schadstoffanreicherung in einem Teilstrom verfolgt. Währenddessen soll das entstehende, gereinigte Abwasser Anforderungen für die Indirekt- bzw. Direkteinleitung erfüllen. Laut Bundesabfallwirtschaftsplan werden diese Stoffe mengenmäßig, wie in Abbildung 1 dargestellt, behandelt, deponiert bzw. verwertet.

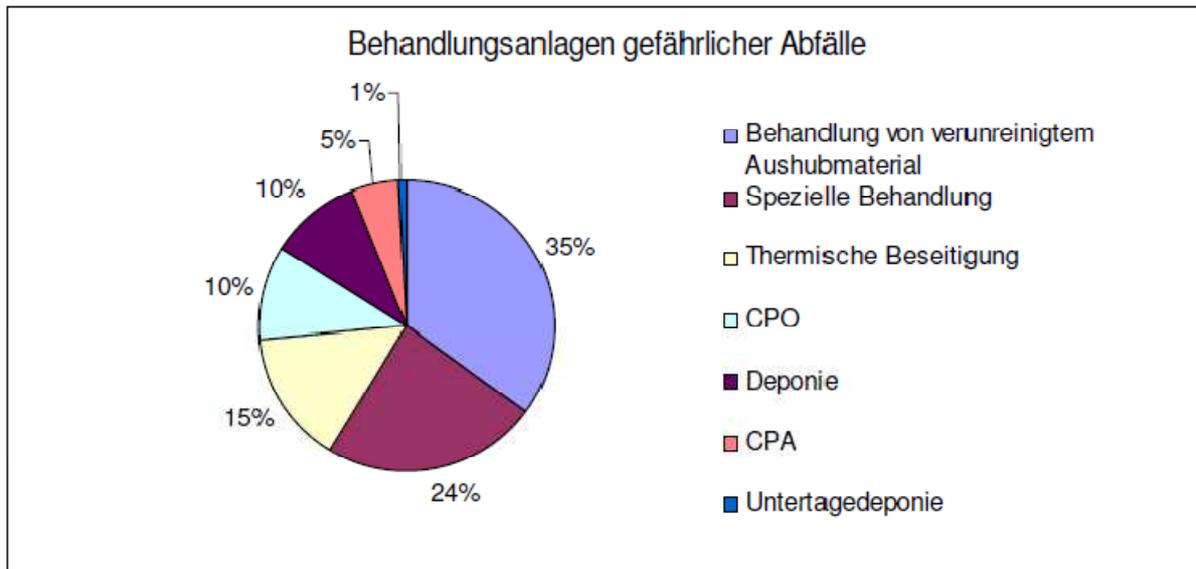


Abbildung 1: Behandlungsmöglichkeiten von gefährlichen Abfällen [6]

CP Anlagen (CPO und CPA Anlagen) behandeln 15% des anfallenden gefährlichen Abfalles (siehe Abbildung 1). Nachfolgend wird der Unterschied zwischen chemisch-physikalischen Anlagen mit einem organischen und einem anorganischen Strang erläutert. Häufig befindet sich in einer Anlage eine Kombination aus CPO und CPA Behandlung. Damit kann ein großes Spektrum an gefährlichen Stoffen behandelt werden. Es soll in einem kleinen Auszug dargestellt werden, welche Abfallarten mit einer CP Anlage behandelt werden dürfen. Diese gefährlichen Abfälle sind in der ÖNORM S 2100 mit den dazugehörigen Schlüsselnummern und den Abfallgruppenbezeichnungen definiert. [7]

- 316 Mineralische Schlämme,
- 355 Metallschlämme,
- 511 Galvanikschlämme,
- 513 Sonstige Oxide und Hydroxide,
- 515 Salzabfälle,
- 521 Säuren, anorganisch,
- 522 Säuren organisch,
- 524 Laugen,
- 544 Abfälle von Emulsionen und Gemischen von Mineralölprodukten,
- 577 Gummischlämme und –emulsionen,
- 581 Textilabfälle und Schlämme,
- 941 Schlämme aus der Wasseraufbereitung,
- 948 Schlämme aus der Abwasserbehandlung,
- 953 Deponiesickerwasser,
- usw.

Alle diese, in ihren Eigenschaften sehr unterschiedlichen, Eingangsströme können mit einer CP Anlage behandelt werden. Um den behördlichen Konsens bei der Annahme von gefährlichem Abfall einzuhalten und um sicherzustellen, dass der Anlagenbetreiber die angenommenen Stoffe behandeln kann und darf, wurde ein System entwickelt, welches in Abbildung 2 zu sehen ist. Erst nach erfolgreicher Übernahme kann die Behandlung in einer CP Anlage erfolgen.

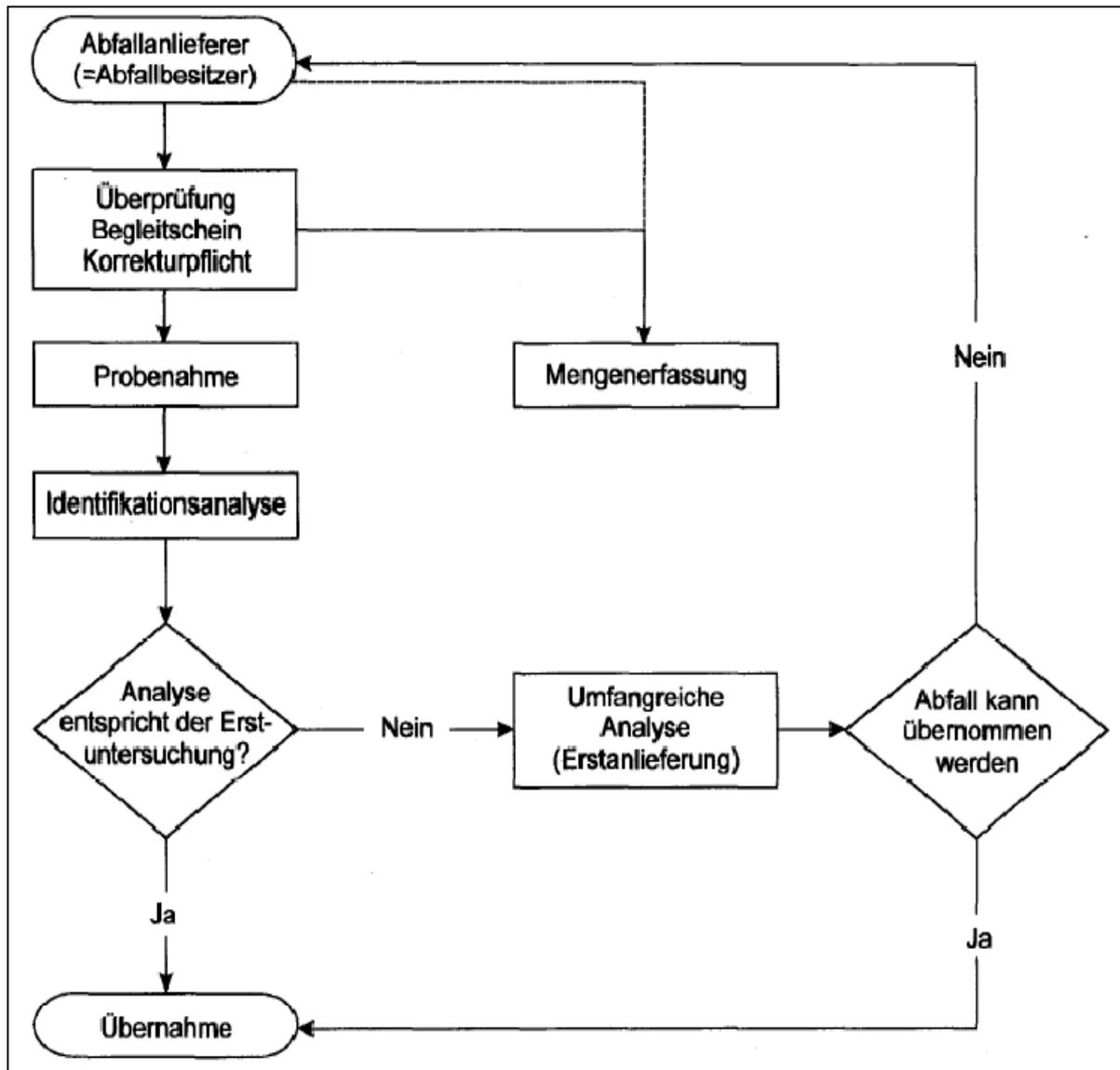


Abbildung 2: Annahmeverfahren von gefährlichen Abfällen [7]

2.2 CPO Anlagen

Dieser Form einer chemisch-physikalischen Behandlungsanlage werden flüssige Abfälle mit einer organischen Schadstoffbelastung zugeführt. Im Wesentlichen stellen Öl-Wasser Gemische/Emulsionen, Rückstände aus Öl/Benzinabscheider, ölhaltige Reinigungswässer und flüssige ölhaltige Betriebsmittel den Input dar. Es wird eine Trennung von der Feststoff-, Öl- und Wasserphase angestrebt, sodass im Idealfall reines Wasser und eine verwertbare,

aufkonzentrierte Ölphase entstehen. Die konzentrierte Phase kann je nach Reinheit einer stofflichen oder thermischen Verwertung zugeführt werden. In Abbildung 3 sind beispielhaft mögliche Behandlungsschritte einer CPO Anlage in einem Fließbild dargestellt. Als erster Schritt werden die angelieferten Chargen (Öl-Wasser Schlammgemische und ölhaltige Schlämme) in eine Ölphase, eine Öl-/Wasserphase und eine Schlammphase getrennt. Die Ölphase kann, wenn sie noch weiter entwässert werden soll, einer Nachbehandlung unterzogen werden. Die entstehenden Schlamm- und Ölphasen werden in der Regel einer thermischen Verwertung zugeführt. Emulsionen und die abgetrennten Öl-Wasser Gemische werden einer Emulsionsspaltung zugeführt. Ein mögliches physikalisches Trennverfahren zur Emulsionsspaltung ist die Ultrafiltration. Bei diesem Verfahren gewinnen die anorganischen Membranen (Keramikmembranen) zunehmend an Bedeutung, weil sie gegenüber von organischen Membranen eine Vielzahl von Vorteilen (bessere Beständigkeit gegenüber Temperatur und Chemikalien, pH-Arbeitsbereich von 0-14 möglich, 4-5 fache Lebensdauer, bessere Rückspülbarkeit) aufweisen, die den höheren Anschaffungspreis kompensieren. Diese Behandlung erzeugt zwei Stoffströme. Einerseits wieder eine konzentrierte Ölphase, andererseits erhält man eine Wasserphase, welche je nach anorganischer Belastung weiteren Reinigungsschritten unterzogen werden muss. Die zusätzliche Behandlung ist nötig um Abwasser zu erhalten, welches in ein öffentliches Kanalnetz eingeleitet werden darf. Die genannten Verfahrensschritte dienen jedoch nur als ein Beispiel und können je nach Art der zu behandelnden Charge untereinander kombiniert werden.

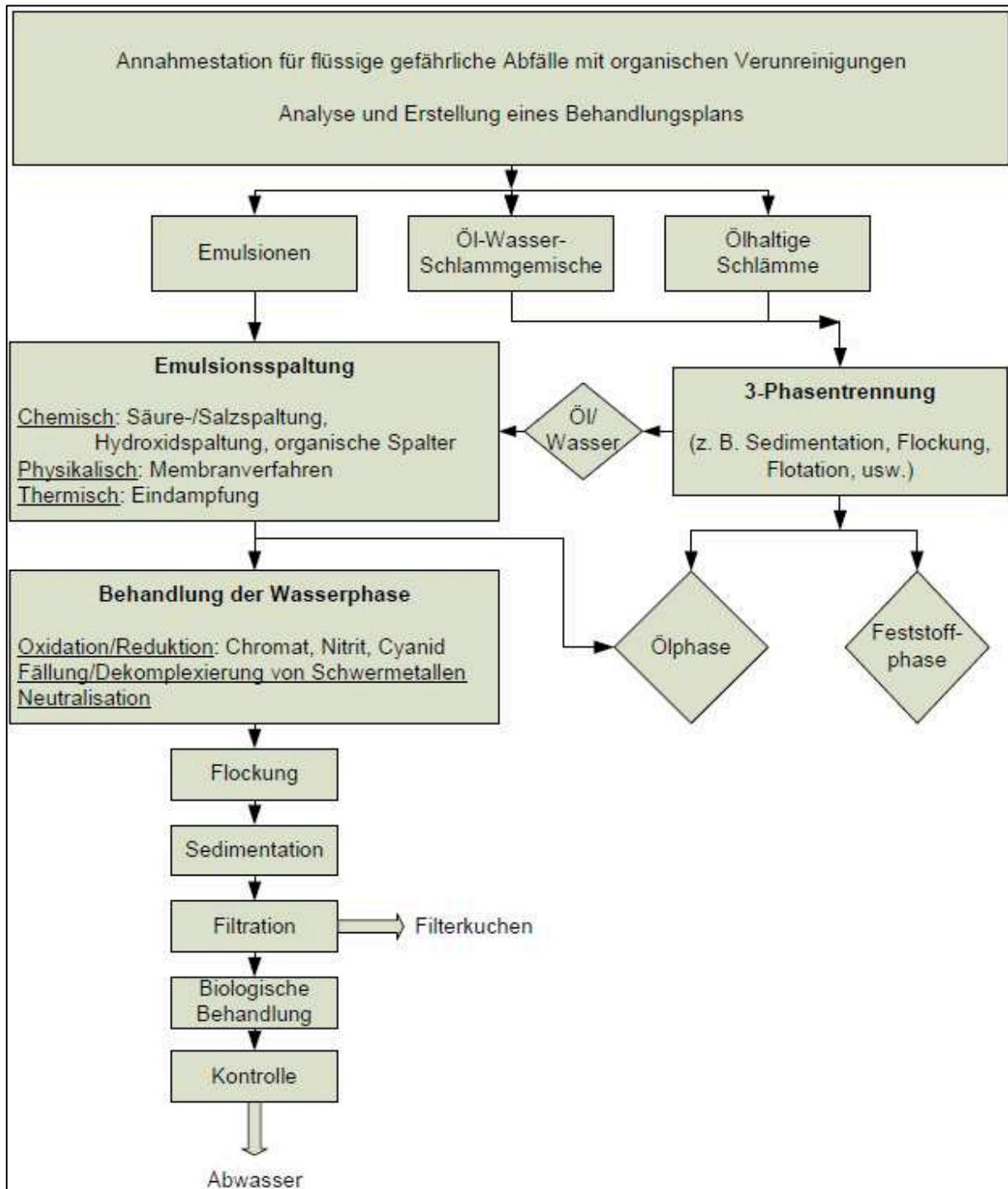


Abbildung 3: Mögliches Fließbild einer CPO Anlage [8]

2.3 CPA Anlagen

CPA Anlagen sind zur Behandlung von Abwasser, welches mit anorganischen Inhaltsstoffen belastet ist, ausgelegt. Dazu gehören Säuren, Laugen, schwermetallhaltige Säuren bzw. Schlämme und Säuren, die mit Cyanid, Chromat oder Nitrit belastet sind. Ziel einer Behandlung ist eine Neutralisierung der Säuren und Laugen, die Reinigung des Abwassers von Schwermetallen durch Fällung, die Entgiftung der toxischen Stoffe, und eine

Entwässerung des anfallenden Schlammes. Abbildung 4 zeigt den möglichen Aufbau einer CPA Anlage.

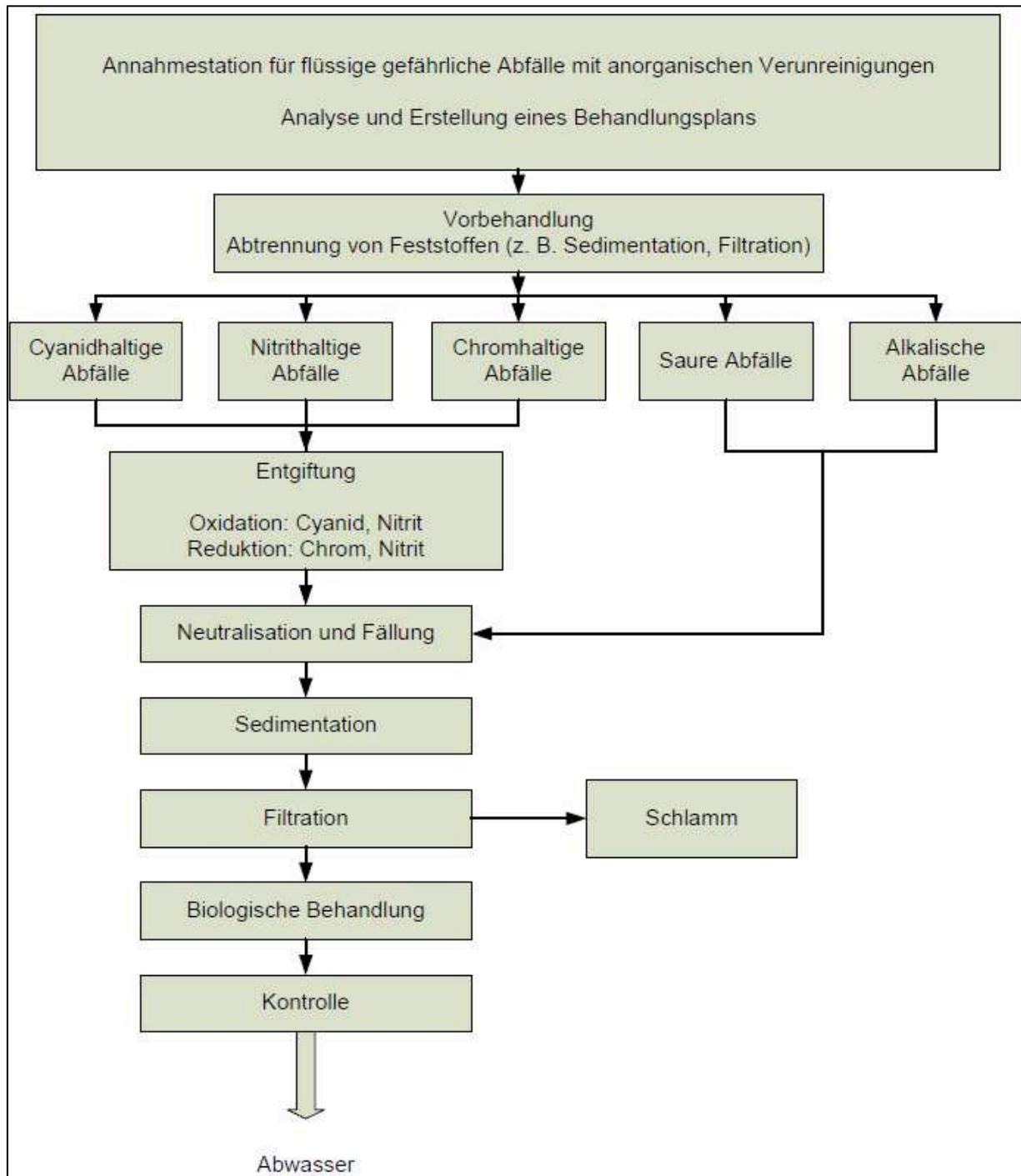


Abbildung 4: Mögliches Fließbild einer CPA Anlage [8]

Als Produkt sollte ein, in eine öffentliche Kanalisation einleitfähiges, Abwasser und ein Schlamm, in dem die Schadstoffe aufkonzentriert wurden, entstehen. Neben diesen Hauptzielen können weitere Behandlungsschritte wie eine Elektrolyse, ein Ionenaustauschverfahren oder eine Eindampfung usw. erfolgen. Es wird angestrebt in

Zukunft mit diesen Verfahren Wertstoffe wie, Edel- und Buntmetalle rückzugewinnen. In beiden Arten der chemisch-physikalischen Behandlungsmöglichkeiten von gefährlichem, flüssigen Abfall werden Verfahren zur Stofftrennung (physikalische Verfahren), Verfahren zur Stoffumwandlung (chemische Verfahren) und biologische Behandlungsmöglichkeiten eingesetzt und miteinander kombiniert.

3 Theoretische Grundlagen zur eingesetzten Technologie

Auf folgenden Seiten soll auf die eingesetzte Technologie eingegangen werden. Neben einer Beschreibung der zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen werden die theoretischen Grundlagen der eingesetzten Reaktoren und Aggregate dargelegt und die jeweilige Marktsituation betrachtet.

3.1 Anodische Oxidation

Im Bereich der Wasserdesinfektion stellt die Anodische Oxidation eine gut anwendbare Technologie dar. Zunehmend wird diese Technik auch in der Abwassertechnik als effektive Ergänzung zu den herkömmlichen Abwasserbehandlungstechniken eingesetzt. Diese relativ neue Technologie zählt zu den elektrochemischen Oxidationsprozessen, welche insbesondere dann Einsatz finden, wenn biologisch schwer oder nicht abbaubare Abwasserinhaltsstoffe, die möglicherweise den biologischen Abbauprozess hemmen oder aufgrund ihrer Toxizität sogar zum Erliegen bringen können, behandelt werden sollen. [9] Die Anodische Oxidation stellt eine spezielle Form der elektrochemischen Oxidationsprozesse dar. Sie wird zu den Verfahren der Advanced Oxidation Processes (AOP) gezählt, weil diese Verfahren hauptsächlich mit Hilfe von Ozon oder Wasserstoffperoxid die Oxidation der Inhaltsstoffe durchführen. Der gute Abbauerfolg lässt sich auf das hohe Oxidationspotential von den gebildeten Hydroxylradikalen zurückführen. Je höher das Oxidationspotential der eingesetzten Chemikalie ist, desto größer ist die Effizienz des Oxidationsprozesses (vgl. Tabelle 1). [10]

Tabelle 1: Oxidationspotentiale einiger Oxidationsmittel [11]

Oxidationsmittel	Formel	Elektrochemisches Potential (V)	Potential relativ zu Chlor (%)
Fluor	F ₂	3,06	2,25
Hydroxylradikal	OH*	2,80	2,05
Sauerstoffatom	O*	2,42	1,78
Ozon	O ₃	2,08	1,52
Wasserstoffperoxid	H ₂ O ₂	1,78	1,30
Hypochlorsäure	HClO	1,49	1,1
Chlor	Cl ₂	1,36	1
Chlordioxid	ClO ₂	1,27	0,93
Sauerstoff	O ₂	1,23	0,90

Organische Inhaltsstoffe werden im Laufe der chemischen Reaktionen in anorganische Verbindungen, bei vollständigem Umsatz in Kohlendioxid und Wasser, zerlegt. Somit wird die Bildung von Bakterien unterbunden. [12] Dadurch wird das behandelte Abwasser durch die eingesetzten Oxidationsmittel desinfiziert. Bisher konnten Hydroxylradikale mit folgenden Verfahren erzeugt werden:

- Peroxon-Verfahren: $2 O_3 + H_2O \rightleftharpoons 2 OH^* + 3 O_2$ [13] (1)
- UV/Ozon-Verfahren: $3 O_3 + H_2O + hv \rightleftharpoons 2 OH^* + 4 O_2$ [14] (2)
- UV/Wasserstoffperoxid-Verfahren: $H_2O_2 + hv \rightleftharpoons 2 OH^*$ [14] (3)
- Fenton-Verfahren: $H_2O_2 + Fe^{2+} \rightleftharpoons 2 OH^* + Fe^{3+}$ [15] (4)

Der Nachteil dieser Verfahren liegt in den hohen Kosten und, dass notwendigerweise weitere Chemikalien zugesetzt werden müssen, sowie eine Trübung des Abwassers die Möglichkeit einer UV-Lichtbehandlung stark einschränkt. [9] Im Gegensatz dazu können Diamantelektroden, welche das Kernstück der neuen Technologie darstellen, Oxidationsmittel direkt aus dem zu behandelnden Medium erzeugen.

3.2 Diamantelektroden

Reiner Diamant ist ein Isolator, der durch Dotierung mit z.B. Phosphor oder Bor zu einem n-Halbleiter bzw. p-Halbleiter gemacht werden kann. Mit diesen Halbleitern werden Diamantelektroden hergestellt; entweder über das Chemical Vapour Deposition (CVD) Verfahren oder über das High Temperature, High Pressure (HTHP) Verfahren. [16] Die Vorteile dieser Elektroden liegen in ihrer sehr hohen chemischen und mechanischen Stabilität verglichen mit Elektroden aus Graphit oder Stahl. Bei der Elektrolyse mit herkömmlichen Elektroden wird das Wasser in Sauerstoff- und Wasserstoffatome aufgespalten. Beim Anlegen einer Gleichspannung an Diamantelektroden werden aufgrund der hohen Überspannung hoch reaktive OH-Radikale, Ozon, Wasserstoffperoxid, usw. als Oxidationsmittel gebildet. In mehreren Versuchen konnte gezeigt werden, dass beim Einsatz von konventionellen Graphitelektroden nicht das notwendige Potential erreicht werden kann, um eine Produktion von OH-Radikalen sicherzustellen. [9] Die chemische Struktur der organischen Matrix im Abwasser wird durch die Oxidationsmittel abgebaut und der chemische Sauerstoffbedarf des Abwassers sinkt, ohne dass weitere Abfallprodukte anfallen. Es werden Doppelbindungen in den Verbindungen aufgebrochen und die funktionelle Gruppe der Verbindung wird gecrackt. [17] In Abbildung 5 werden Elektrodenarten unterschiedlicher Materialien (Platin-, Mischoxid-, Bleioxid-, und Zinnoxidelektroden) mit ihren Einsatzbereichen in Bezug auf die Standard-Wasserstoffelektrode dargestellt. Das notwendige Potential um OH-Radikale erzeugen zu können liegt bei 2,8 V, welches nur mit bordotierten Diamantelektroden erreicht werden kann.

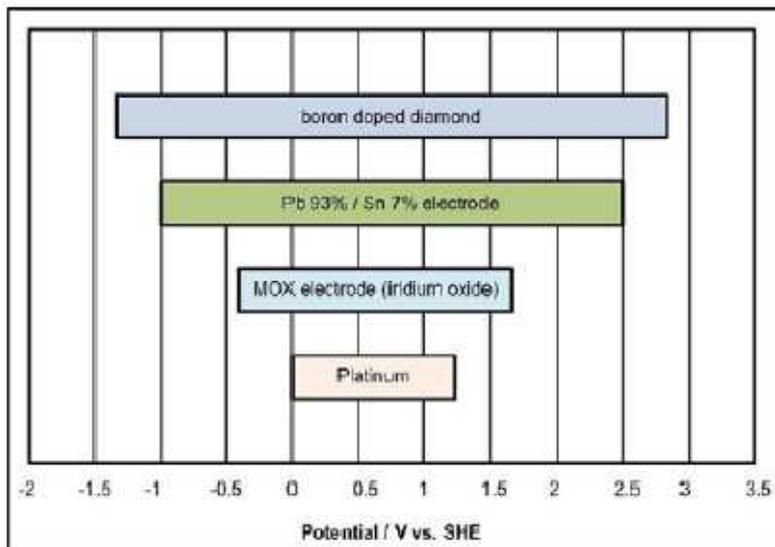


Abbildung 5: Arbeitsbereich verschiedener Elektrodenarten [10]

Dadurch werden Oxidationsmittel direkt aus der zu behandelnden Matrix gebildet, welche die Schadstoffe mineralisiert oder zumindest in leichter abbaubare Substanzen zerlegt. [10] Ein zusätzlicher Chemikalieneinsatz wird deshalb nicht benötigt. Die Produktion von Oxidationsmittel kann über die zugeführte elektrische Leistung geregelt werden. Im Betrieb fallen die Kosten für die elektrische Versorgung der Elektroden an. Der Reaktionsmechanismus der Oxidation ist aufgrund seiner Komplexität nicht restlos geklärt. Als Beispiel einer Oxidation von gesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen soll folgende Reaktion angeführt werden:



In darauf folgenden Schritten wird durch den Einfluss von gelöstem Sauerstoff das Kohlenwasserstoffradikal zu Kohlendioxid und Wasser umgesetzt. [18]

3.2.1 Vor- und Nachteile der Diamantelektroden

Es sollen die verfahrenstechnischen und wirtschaftlichen Vor- und Nachteile der Anodischen Oxidation im Vergleich zu den anderen Advanced Oxidation Processes gehörenden Verfahren aufgelistet werden. [18]

Vorteile:

- Keine Chemikaliengabe nötig,
- Oxidationsmittel werden direkt im behandelnden Medium gebildet,
- Eliminationsraten von über 90 %,
- Abbau von organischen Inhaltsstoffen,
- Geringerer Energieverbrauch zu vergleichbaren Verfahren z.B. bei der Ozonierung,
- Hohe Betriebssicherheit,

- Wartungsarmes System,
- Depotwirkung gegeben,
- Weitreichendes Einsatzgebiet,
- Hohe chemische Stabilität selbst in stark sauren oder alkalischen Medien,
- Modulare Anpassung und Kombination mit anderen Verfahren;

Nachteile:

- Oxidationsmittelproduktion abhängig vom Medium,
- Bei hohen Stromdichten Produktion von AOX,
- Fehlende Normung,
- Abhängigkeit von der Leitfähigkeit;

3.2.2 Anwendungsgebiete

Die Anodische Oxidation mittels Diamantelektroden findet im Bereich der Abwasserbehandlung und in der Wasserdesinfektion Anwendung. Meistens wird aber eine Kombination aus einer Vielzahl von mechanischen, chemischen, physikalischen, thermischen und biologischen Verfahren angewendet um Abwasser zu reinigen. Jedes dieser Verfahren hat seine Vor- und Nachteile. Viele anfallende Abwässer sind mit organischen und anorganischen Schadstoffen belastet, welche die Wasserqualität stark beeinflussen und daher nicht ohne weitere Behandlung in die Umwelt eingeleitet werden dürfen. Die elektrochemische Behandlung mit Diamantelektroden stellt ein einfaches und sauberes Verfahren für die Aufbereitung solcher Abwässer dar. Folgende Aufzählung soll die bereits erfolgreich durchgeführten Reinigungen in den unterschiedlichen Einsatzgebieten und Forschungsbereichen zeigen. Anwendungsbereiche der Anodischen Oxidation mit Diamantelektroden sind: [18]

- Behandlung von Öl-Wasser Emulsionen/Gemischen,
- In-Situ Remediation von kohlenwasserstoffkontaminierten Böden,
- Behandlung von Lackschlämmen,
- Aufbereitung von Waschwasser,
- Aufbereitung von Prozesswasser,
- Abbau von Arzneimittel,
- Abbau von Industriechemikalien (z.B. Komplexbildner),
- Dezentrale Abwasserbehandlung und Desinfektion (z.B. Almhütten),
- Eliminierung von organischen Spurenstoffen (Cyanid, Sulfit, Ammonium, etc.),
- Regenerierung von Chromsäure,
- Reduktion von CSB und AOX,
- Desinfektion von biologisch vorbehandeltem Abwasser,
- Desinfektion von Whirlpool- und Schwimmbadwasser,
- Desinfektion von Trinkwasser;

3.2.3 Vergleich verschiedener Diamantelektroden

Es gibt zwei verschiedene Arten von Diamantelektroden. Die Diamantfilm- und die Diamantpartikelelektrode. Beide sollen im Anschluss mit ihren Herstellungsverfahren beschrieben werden.

- Diamantfilmelektrode und das CVD-Verfahren (Chemical Vapour Deposition)

Die Herstellung leitfähiger Diamantschichten erfolgt in einer aktivierten Gasphase. Bei dieser chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) wird die Gasphase, welche aus Wasserstoff und Zugaben von Methan für die Diamantbildung und einer gasförmigen Borverbindung besteht, durch heiße Drähte (Hot Filament, HF) aktiviert. Die Elektrodenrundkörper (meist aus Tantal, Titan, Graphit oder Keramiken) werden nach einer speziellen Vorbehandlung mit dieser Gasphase in Kontakt gebracht. Bei Einhaltung der Aktivierungsbedingungen und geeigneter Grundkörpertemperaturen zwischen 600°C und 900°C bildet sich auf der Elektrodenoberfläche eine zusammenhängende, polykristalline Diamantschicht aus, in die während der Abscheidung zusätzlich Bor eingebaut wird. Durch die Menge des eingebauten Bors lässt sich die Leitfähigkeit dieser HFCVD-Diamantschichten für die jeweilige Anwendung der Elektroden einstellen. [19]

- Diamantpartikelelektrode: HTHP-Verfahren (High Temperature, High Pressure)

Hierfür werden Industriediamanten, die bei sehr hohem Druck (ca. 60.000 bar) und bei hoher Temperatur (> 1.500 °C) aus Graphit hergestellt werden, mit Bor dotiert und verwendet. Diamant ist bei diesen extremen Bedingungen thermodynamisch stabiler als Graphit und es können dadurch einzelne Diamanten mit einer Größe von etwa 100 bis 250 µm erzeugt werden. [16] Anfangs wurde Titan als Trägermaterial der Diamantpartikel verwendet. Jedoch traten bei dieser Form der Elektroden technische Probleme, wie der Passivierungseffekt, auf. Dieser wird mit Hilfe der Abbildung 6 näher beschrieben und erklärt. A) Im Betrieb kommt es an den freiliegenden Titanflächen zur Ausbildung einer Oxidschicht, welche die Kontaktierung der Diamanten noch nicht beeinträchtigt. B) Durch den Eintrag von elektrischer Energie kommt es aufgrund von elektrischen Widerständen zu einer Wärmeentwicklung an der Elektrode. Aufgrund des unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Diamant und Titan kann es während des Betriebes zu einer Weitung der Verbindung zwischen Diamant und Titan kommen. C) Wegen diesem Effekt kann eine Oxidschicht in den Zwischenräumen von Diamant und Titan entstehen, wodurch die Kontaktierungsfläche der Diamanten stark verringert werden kann. Als Folge wird die Effizienz der Oxidationsmittelproduktion verringert und es geht ein Temperaturanstieg als Folge einer erhöhten Spannung im galvanostatischen Betrieb einher. [10] Unter Einwirkung äußerer Kräfte kann es auch sein, dass sich aufgrund der geschwächten Verbindung zwischen Diamant und Titan Diamantpartikel lösen, und somit die effektive Behandlungsfläche kleiner wird. Beide Probleme wirken sich auf die Haltbarkeit und auf die Effektivität der Oxidationsmittelproduktion dieses Elektrodentypus aus. Diese

Erkenntnisse führten zum Einsatz von fluorierten Kunststoffen (PTFE) als Trägermaterial.

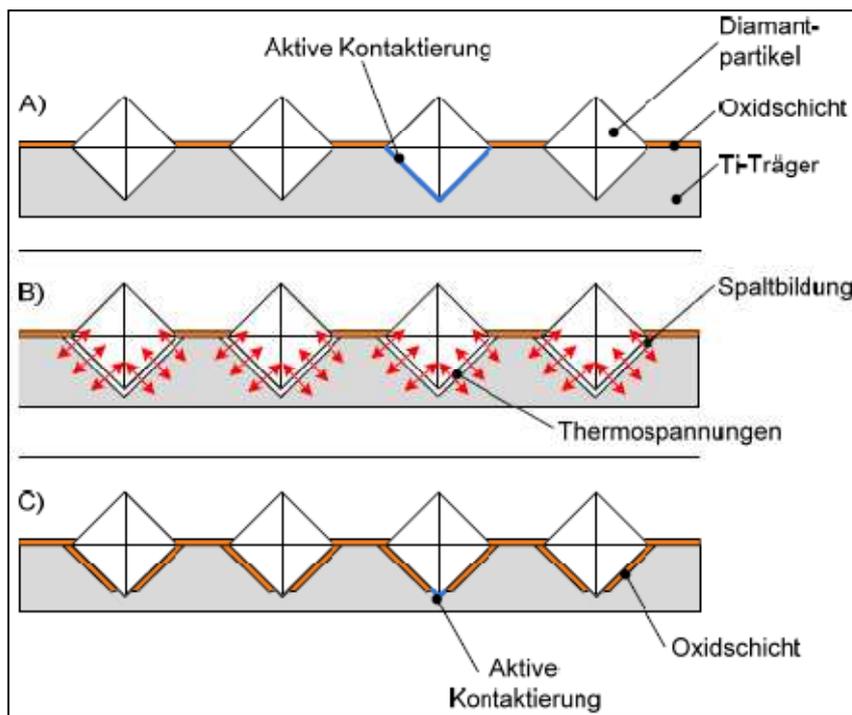


Abbildung 6: Passivierungseffekt [10]

Weiters ist in Abbildung 7 das Produktionsschema der neuartigen Diamantelektrode dargestellt.

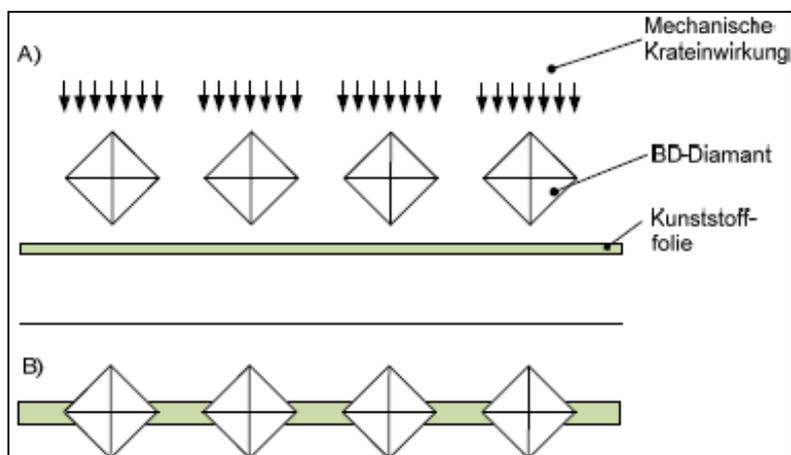


Abbildung 7: Diamantelektrode mit Kunststofffolie [10]

Dabei werden die Diamanten in einer nicht leitenden Kunststoffschicht so fixiert, dass sie beiderseits aus dieser ragen. Da dieses Trägermaterial nicht leitend ist, müssen die bordotierten Diamanten über eine Kontaktierungselektrode mit Spannung versorgt werden (siehe Abbildung 8). Werden anstatt des Titans Kunststofffolien als Trägermaterial eingesetzt, so sind weder die Passivierungseffekte noch der unterschiedliche Ausdehnungskoeffizient der beiden Materialien von Bedeutung. Die Diamantpartikelelektrode

kann daher aufgrund ihrer großen mechanischen und chemischen Stabilität in einem sehr großen Anwendungsbereich eingesetzt werden. [17]

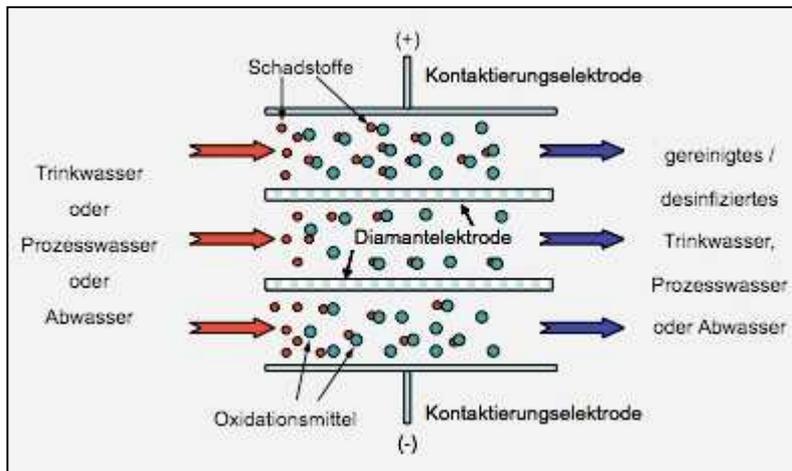


Abbildung 8: Schematischer Aufbau einer Elektrolysezelle mit Diamantelektroden [12]

3.2.4 Anbieter von Diamantelektroden

Nachfolgend sollen einige Unternehmen, die Diamantelektroden herstellen, aufgelistet und deren Tätigkeitsfelder beschrieben werden.

- Adamant Technologies SA

Adamant Technologies hat seinen Sitz in der Region Neuenburg in der Schweiz und ist ein Spin Off vom CSEM (Centre Suisse d'Electronique et de Microtechnique S.A.). Adamant Technologies wurde im Januar 2005 gegründet. Hauptbetätigungsfelder des Unternehmens befinden sich im Bereich der Beschichtung von Oberflächen durch das CVD-Verfahren mit Industriediamanten. Diese Diamantelektroden werden in der Abwasserbehandlung unter dem Namen Adamant®-Elektroden eingesetzt. Die Bereitstellung von Komplettsystemen zur Desinfektion von Brauchwasser mit dem Namen DiaCell®-Technologie gehört ebenfalls zu den Kompetenzen dieses Unternehmens. Ein weiteres Standbein bildet daneben die Produktion von Sensoren im Wasser- und Abwasserbereich. [20]

- Condias GmbH

Diese Gesellschaft wurde im Jahr 2001 aus dem Fraunhofer Institut IST gegründet. Seither ist die Condias GmbH am Standort Hightech Itzehoe in der Produktion von CVD-Diamantelektroden tätig. Sie vertreibt, die von ihr hergestellten Elektroden unter dem geschützten Markennamen DIACHEM. Von der Firma werden derzeit diamantbeschichtete Flächen bis zu einer Größe von 100 x 50 cm² produziert. Bedingt durch den Einsatz der CVD-Technologie bei der Beschichtung werden sehr geringe Schichtdicken (bis zu 15 µm) realisiert. [19]

- DiaCCon GmbH

Der Firmensitz befindet sich in Erlangen, Deutschland. Die Firma DiaCCon bietet kristalline CVD-Diamantschichten auf metallischen oder keramischen Bauteilen an. Weiters produziert sie Geräte im Pumpenbau (Gleitringe und Gleitdichtungen), in der Rühr- oder Fördertechnik, der chemischen Industrie, in der Off-Shore-Technik, im Motorenbau oder der Antriebstechnik, in der Medizintechnik (Gelenkimplantate) an. [21]

- Element Six

Im Jahre 1946 wurde dieses Unternehmen in den Vereinigten Staaten gegründet. Der Hauptsitz befindet sich in New York. Seit 1989 beschäftigt sich das Unternehmen mit der Herstellung von Diamantelektroden mittels CVD-Verfahren. Die weltweiten Geschäftsfelder reichen von der Erzeugung von Bohrern, Schneid-, Schleif- und Poliermaschinen über die Herstellung von Maschinen im Bereich des Bergbaues und in der Öl- bzw. Gasbranche. [22]

- pro aqua Diamantelektroden Produktion GmbH

Dieses Unternehmen stellt als einziger Anbieter Diamantelektroden mit dem HTPPT-Verfahren her, wie in Kapitel 3.2.3 ausführlich beschrieben wurde. Der Firmensitz befindet sich in Niklasdorf, Österreich und wurde als Spin Off der Montanuniversität Leoben im Jahr 2002 gegründet. Sämtliche Vorversuchsreihen bzw. Versuche mit der Technikumsanlage wurden mit Elektroden, welche speziell für den jeweiligen Anwendungsfall hergestellt wurden, der Firma pro aqua durchgeführt.

4 Vorversuche

In diesem Kapitel werden die Vorversuche näher beschrieben. Einerseits wurde in Laborversuchen die generelle Tauglichkeit der Anodischen Oxidation zur Behandlung von Öl-Wasser Emulsionen bzw. verschiedener Abwässer aus einer CP Anlage untersucht. Andererseits soll mit Langzeitversuchen ermittelt werden, ob bei den möglichen Einsatzbedingungen entweder Platin- oder Mischoxidelektroden eine höhere Lebensdauer aufweisen.

4.1 Laborversuche

Es bestand die Möglichkeit an verschiedenen Stellen der CP Anlage Proben zu entnehmen, welche mit einer Laboranlage behandelt wurden. Aus den Versuchsergebnissen soll der optimale Standort in der bestehenden Anlage ermittelt werden, wo eine mögliche Technikumsanlage installiert werden sollte. In Abbildung 9 sind die unterschiedlichen Probenentnahmestellen der CP Anlage ersichtlich.

1. Vor der Ultrafiltration
2. Nach der Ultrafiltration
3. Nach der biologischen Stufe

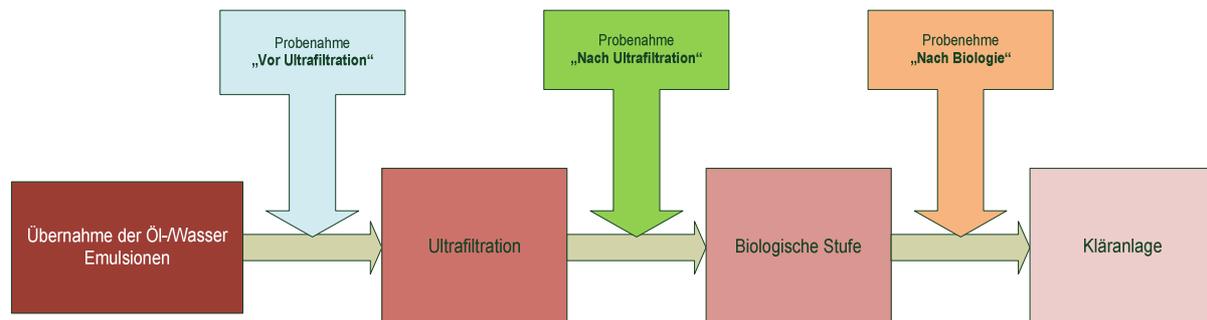


Abbildung 9: Stationen der Probenentnahme [23]

Da die zu behandelnden Medien im Ablauf der CP Anlage starken Schwankungen unterliegen, wurden die Probenentnahmen an den drei Stellen in der Musteranlage an verschiedenen Zeitpunkten durchgeführt (vgl. Tabelle 2). Um die sehr unterschiedlichen Eigenschaften der behandelten Medien zu verdeutlichen sei der Parameter Leitfähigkeit, an den Tagen an denen Proben entnommen wurden, in Abbildung 10 dargestellt. Ein weiterer Parameter, der starken Schwankungen unterlag, ist der CSB Wert. Die Bandbreite des CSB Wertes bei Proben, die vor der Ultrafiltration entnommen wurden, liegt bei 20.000 – 35.000 mg/l.

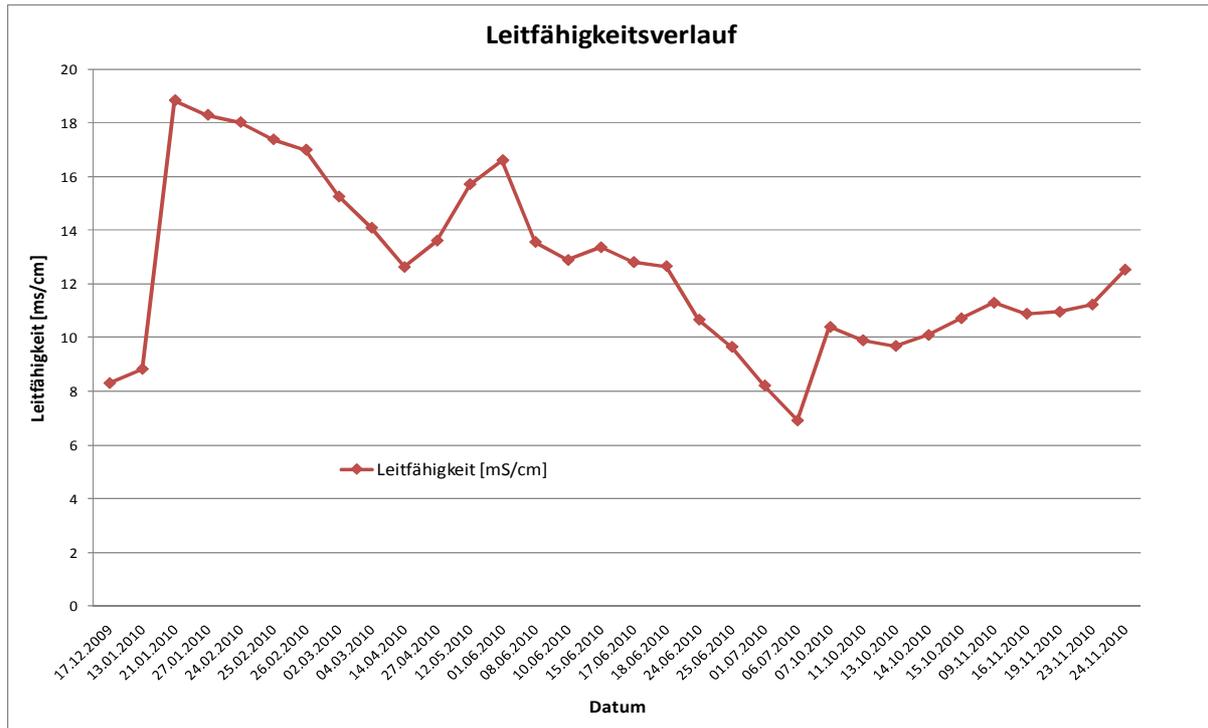


Abbildung 10: Tägliche Schwankungen der Leitfähigkeit

Tabelle 2: Werte im Ablauf der Anlage

Parameter	[]	6.8	13.1	27.1	3.2	4.2	12.5	15.6
Ablaufmenge	[m ³ /d]	71,62	31,66	53,13	57,25	67,00	66,79	74,74
pH-Wert Ablauf		7,99	6,82	7,83	7,73	7,50	7,81	8,13
Leitfähigkeit Ablauf	[μS/cm]	7990	8830	18280	24140	25500	15700	13350
Trübung Ablauf		53,5	54,9	156,8	78,6	77,6	51,9	12,3
CSB-Ablauf	[mg/l]	2400	1901	1568	1386	1525	2100	1300
TOC-Ablauf	mg/l		594	490	433			
DOC-Ablauf	mg/l		546	393	297			
BSB ₅ Ablauf	[mg/l]		50	150			100	
Temperatur	[°C]	45,3	35,5	33,6	30,0	30,2	39,1	39,6
Phenolindex Ablauf	[mg/l]		3	2,3	3,53		1,1	
gesamte Kohlenwasserstoffe	[mg/l]		<0,1	0,19	0,19		4,56	
schwerflüchtige lipophile Stoffe	[mg/l]		4,0	3,8	2,0		13,6	
Ammonium Ablauf	[mg/l]	263	33,5	268	73,5	126	413	765
Nitrat Ablauf	[mg/l]	423	1734	2439	3103	3311	1800	460
Nitrit Ablauf	[mg/l]		14,4	4,6	16,5		12,3	
Phosphat Ablauf	[mg/l]		<0,1	<0,1	0,1		<0,1	
N Gesamt berechnet	[mg/l]	300	418	759	758	846	727	698
gesamt N Ablauf	[mg/l]		520	950	800	870	720	840

Abbildung 11 zeigt die Probenentnahmestellen nach der Ultrafiltration und nach der biologischen Stufe. Es wurden die Proben in einen 10 l Kanister abgefüllt, auf das Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik gebracht, wo die Probe bis zur Versuchsdurchführung konserviert wurde. Die entnommenen Proben wurden mit einer Laboranlage behandelt, welche im folgenden Kapitel genauer beschrieben wird.



Abbildung 11: Probenentnahmestellen

4.1.1 Aufbau der Laborversuche

Das Ziel der Laborversuche war es, eine generelle Einsetzbarkeit/Wirkungsweise der Anodischen Oxidation zur Reduzierung des CSB Wertes bei unterschiedlichen Öl-Wasser Emulsionen und Öl-Wasser Gemischen zu erörtern. Es galt Erkenntnisse über die optimalen Bedingungen zur Reduktion des CSB Wertes zu erhalten. Es wurden Versuche mit verschiedenen Durchflussraten, unterschiedlichen Stromstärken und Versuchsaufbauten bzw. mit variiertem Behandlungsdauer durchgeführt. In Abbildung 12 und Abbildung 13 ist der schematische Aufbau eines Versuches im Batch Betrieb und der Aufbau eines Versuches im kontinuierlichen Betrieb dargestellt. Es wurde eine drehzahlregulierbare Schlauchpumpe vom Typ Watson Marlow SCI 323 eingesetzt, die eine Leistung von max. 90 l/h hatte. Die wasserführenden Anlagenteile wurden mit Silikonschläuchen verbunden. Zusätzlich wurden ein Magnetrührer, ein Abzug, ein Laptop zur Auswertung der Versorgungsspannung der Elektroden und eine Messeinrichtung für die Aufzeichnung von pH-Wert und Temperatur während des Versuches installiert. Zur Stromversorgung der Elektroden wurde ein Netzgerät mit der Bezeichnung Power Supply EA-HV 900-600-2000 verwendet. Bei diversen Versuchen im Batch Betrieb kam ein Kühlsystem zum Einsatz, da das Medium durch den elektrischen Energieeintrag eine Temperatur von über 60 °C erreichte und die Elektroden für einen Temperaturbereich von maximal 70 °C ausgelegt sind.

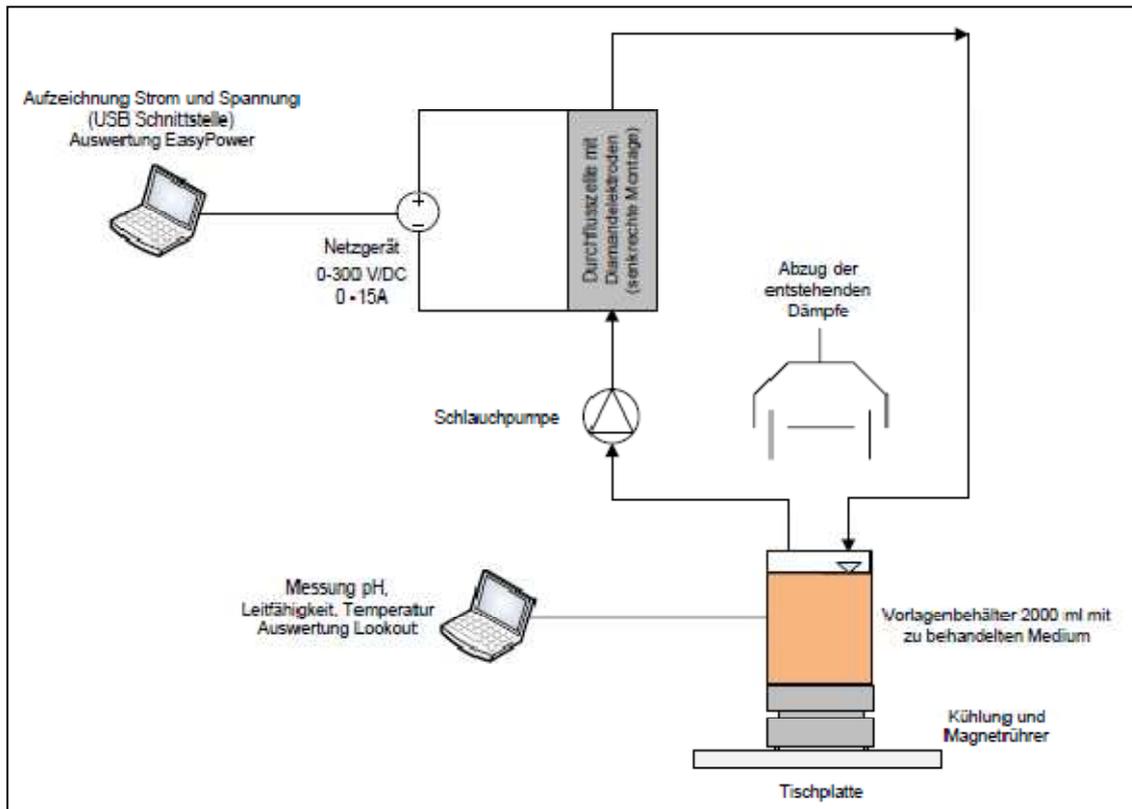


Abbildung 12: Versuchsaufbau im Batch Betrieb [23]

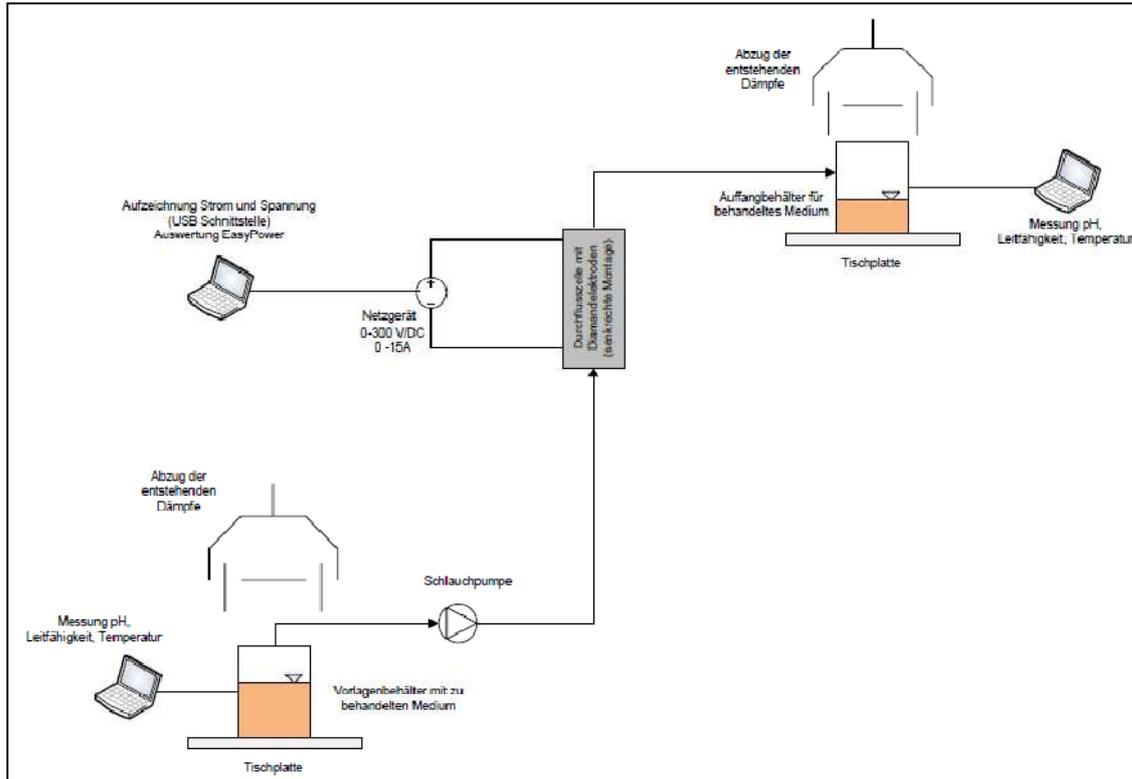


Abbildung 13: Versuchsaufbau im kontinuierlichen Betrieb [23]

Der betrachtete Parameter bei allen Laborversuchen war ausschließlich der CSB Wert bzw. dessen Reduzierung. Die Erkenntnisse und Daten dieser Versuche sollen grundlegende Anhaltspunkte für eine Technikumsanlage in einem größeren Maßstab bilden. Die gesamten Detailinformationen der Laborversuche, wie die eingestellte Stromstärke, Versuchsdauer, Durchfluss, Probenentnahmetag, usw., befinden sich in Tabelle 4 bis Tabelle 7.

4.1.2 Batch Versuche

Diese Versuchsreihe sollte erste Erkenntnisse über die Eignung des Verfahrens in Bezug auf den Abbau von CSB liefern. Es wurden Versuche durchgeführt, bei denen einzelne Parameter geändert wurden, um die daraus resultierenden Auswirkungen erkennen zu können.

4.1.3 Aufbereitung der Daten

Anhand eines Beispiels soll gezeigt werden, wie die Analysendaten schrittweise zur Vergleichbarkeit aller Versuche bearbeitet wurden. Tabelle 3 stellt die Daten für die Diagramme des Versuches V1 dar. Die erste Spalte der Tabelle zeigt die Versuchsdauer, die zweite Spalte die analysierten Probenwerte, die dritte die Werte aus einer exponentiellen Interpolation (vgl. Abbildung 14), die vierte den Abbaugrad des CSB Wertes in % zur Vergleichbarkeit mit anderen Versuchen.

Tabelle 3: Versuchsdaten V1

Versuch V1			
Zeit [h]	CSB [mg/l]	CSB exp [mg/l]	CSB [%]
0	48.922	35.348	100
1	22.579	30.730	86,94
2	22.814	26.715	75,58
3	18.110	23.225	65,7
4	20.227	20.191	57,12

Im grünen Graphen sind die Analysendaten der CSB Werte zu sehen. Diese lassen sich mit der Formel im Diagramm durch eine exponentielle Interpolation in die schwarze Linie umwandeln. Der interpolierte Graph hat einen Ausgangswert von ca. 35.000 und einen Endwert von ca. 19.500 mg/l. Die 35.000 mg/l stellen in weiteren Diagrammen, bei denen mehrere Versuche verglichen werden 100 % dar. Durch den Endwert von 19.500 mg/l kann eine Abbaurrate in Abhängigkeit der Versuchsdauer ermittelt werden.

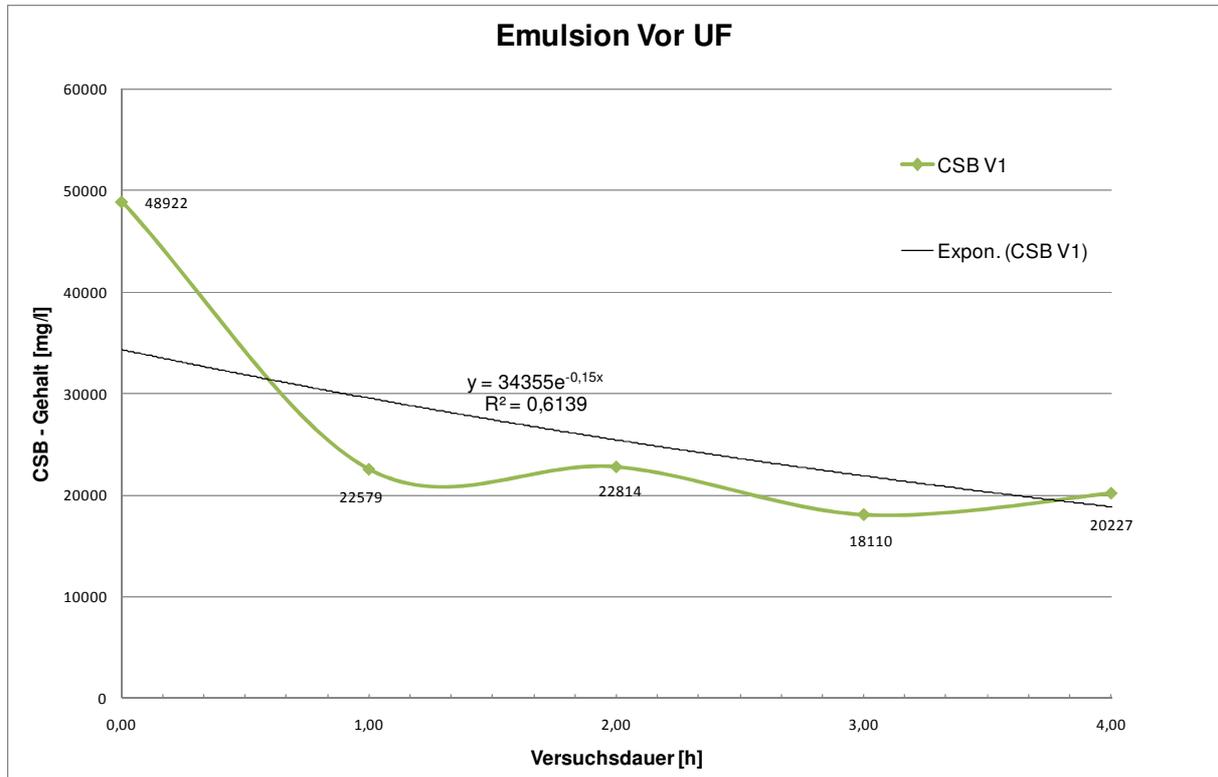


Abbildung 14: Diagramm mit den Analysenwerten und den interpolierten Werten

In Tabelle 4 und Tabelle 5 sind sämtliche Daten der Batch Versuche gesammelt. Es sind der Probenentnahmezeitpunkt und der Ort der Probenentnahme, Daten der Versuchsdurchführung und der erzielte Abbauerfolg aufgelistet. Die eingestellten Parameter der Versuche stellen die Grundlage für die Bewertung, Interpretation und für die graphische Auswertung der Laborversuche dar.

Tabelle 4: Übersicht der Laborversuche Teil 1

Versuchsüberblick Batch Versuche im Labor

Bezeichnung	Entnahme	Versuchsdurchführung	Medium	Menge [l]	Versuchsdauer [h]	Betriebsart B=Batch Betrieb K=Kontinuierlicher Betrieb	Probenentnahme	Elektrodenfläche [cm ²]	Strom [A]	Durchfluss [l/h]	CSB Abbaurrate [%]
V1	06.10.2008	08.10.2008	Vor UF	2	5,33	B (E1)	jede Stunde	30	2,5	21,8	52,61
V2	06.10.2008	09.10.2008	Nach UF	2	5,15	B (E1)	jede Stunde	30	2,5	21,8	36,24
V3	06.10.2008	21.10.2008	Vor UF	2	8,02	B (E1)	jede Stunde	30	2,5	21,8	22,11
V4	06.10.2008	22.10.2008	Nach UF	2	6,01	B (E1)	Anfang, Ende	30	2,5	21,8	18,12
V5	06.10.2008	24.10.2008	Nach UF	2	6,11	B (E1)	Anfang, Ende	30	2,5	21,8	5,92
V6	06.10.2008	27.10.2008	Vor UF	2	5,26	B (E1)	Anfang, Ende	30	2,5	21,8	32,97
V8	11.11.2008	18.12.2008	Vor UF	2	3,5	B (E1)	jede halbe Stunde	30	2	21,8	22,12
V9	11.11.2008	18.12.2008	Nach UF	2	3	B (E1)	jede halbe Stunde	30	2	21,8	18,13
V10	26.02.2009	12.03.2009	NABIO	2	7	B (E2)	jede Stunde	30	1,5	21,3	24,42
V11	26.02.2009	13.03.2009	NABIO	2	7	B (E2)	jede Stunde	30	2	21,3	18,93
V14	26.02.2009	25.03.2009	Nach UF	2	7	B (E2)	Stunde 0 und 7	30	1,5	21,3	13,94
V15	26.02.2009	26.03.2009	Nach UF	2	7	B (E2)	Stunde 0 und 7	30	2	21,3	29,52
V16	18.05.2009	09.06.2009	Nach UF	2	7	B (E2)	jede Stunde	30	2	20	6,76

Tabelle 5: Übersicht der Laborversuche Teil 2

Versuchsüberblick Batch Versuche im Labor

Bezeichnung	Entnahme	Versuchs- durchführung	Medium	Menge [l]	Versuchs= dauer [h]	Betriebsart B=Batch Betrieb K=Kontinuierlicher Betrieb	Probenentnahme	Elektrodenfläche [cm ²]	Strom [A]	Durchfluss [l/h]	CSB Abbaurrate [%]
V17	18.05.2009	10.06.2009	Nach UF	2	7	B (E2)	jede Stunde	30	3	20	18,94
V19	18.05.2009	08.06.2009	Nach UF	2	7	B (E2)	jede Stunde	30	3	20	38,74
V20	18.05.2009	03.06.2009	NABIO	2	7	B (E2)	jede Stunde	30	2	20	6,76
V21	18.05.2009	09.06.2009	NABIO	2	7	B (E2)	jede Stunde	30	3	20	24,41
V23	18.05.2009	26.05.2009	NABIO	2	7	B (E2)	jede Stunde	30	3	20	6,76
V24	24.06.2009	30.06.2009	NABIO	2	1	B (E3)	0,12h, 1/2h, 1h	30	1,45	20	67,7
V25	24.06.2009	30.06.2009	NABIO	2	1	B (E3)	0,12h, 1/2h, 1h	30	2,9	20	87,66
V26	24.06.2009	30.06.2009	NABIO	2	1	B (E3)	0,12h, 1/2h, 1h	30	2,9	30	70,48
V27	24.06.2009	30.06.2009	NABIO	2	1	B (E3)	0,12h, 1/2h, 1h	30	1,45	30	54,62
V28	24.06.2009	30.06.2009	NABIO	2	1	B (E3)	0,12h, 1/2h, 1h	30	1,45	40	27,39
V29	24.06.2009	30.06.2009	NABIO	2	1	B (E3)	0,12h, 1/2h, 1h	30	2,9	40	50,22
V30	24.06.2009	30.06.2009	NABIO	2	1	B (E3)	0,12h, 1/2h, 1h	30	1,45	50	25,92
V31	24.06.2009	30.06.2009	NABIO	2	1	B (E3)	0,12h, 1/2h, 1h	30	2,9	50	53,23

Die Versuche von V1 bis zu V31 wurden im Batch Betrieb durchgeführt. Bei diesen kam immer eine Vorlage von zwei Liter Probe zur Anwendung. Die ersten Versuche fanden mit einer Probe aus dem Anlagenbereich vor der Ultrafiltration statt. In Abbildung 15 sind diese in einem Diagramm zusammengefasst, welche die Abbaurrate jedes einzelnen Versuches in % angibt. Diese Darstellungsvariante wurde gewählt, um alle Versuche vergleichbar zu machen. Ein wesentliches Problem der Vergleichbarkeit der einzelnen Versuche stellte die extreme Unterschiedlichkeit (CSB Wert, Leitfähigkeit, usw.) der zu behandelnden Medien dar, die durch folgende Faktoren begründet ist:

- Unterschiedliche Probenentnahmestellen
- Starke Schwankungen in Zusammensetzung der Probenmatrix aufgrund der verschiedenen Inputmaterialien der CP Anlage

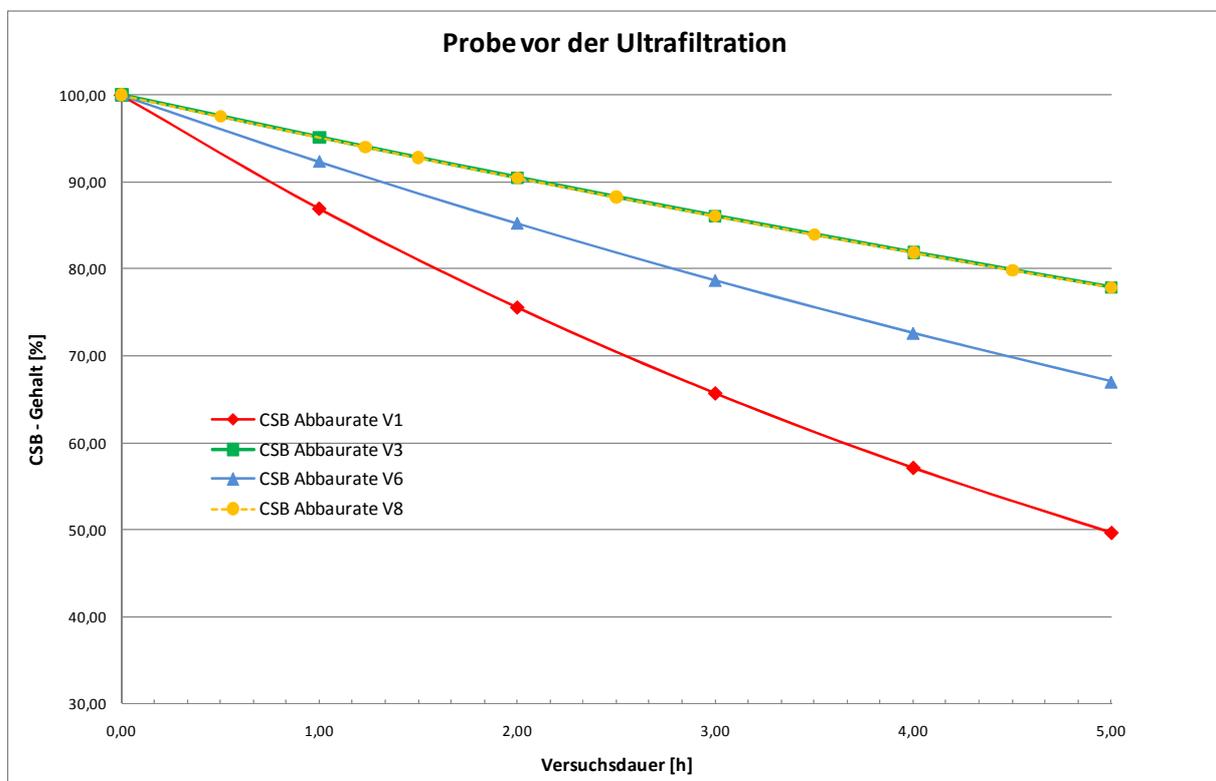


Abbildung 15: Prozentueller CSB Abbau, Medium vor der Ultrafiltration, Dauer 5 h

Die grundsätzliche Eignung der Anodischen Oxidation zur Verringerung des CSB Gehaltes für Medien vor der Ultrafiltration in Abwasser kann aufgrund dieser Versuche sehr gut bewiesen werden. Zur selben Zeit wurden Langzeitversuche, im Kapitel 4.2 beschrieben, durchgeführt. Aufgrund dieser Erkenntnisse wurde von der weiteren Behandlung der Medien vor der Ultrafiltration Abstand genommen. Feststoffe, die sich in der Probe befinden, zerstören die Elektrode während der Behandlung durch abrasiven Verschleiß. Eine genauere Erläuterung befindet sich in Kapitel 4.2.2. In Abbildung 16 und Abbildung 17 kann man neun verschiedene Behandlungen mit Proben, die nach einer Ultrafiltration entnommen wurden, sehen. Wiederum kann man einen Abbaueffekt bei allen Versuchen erkennen, wobei sich die Versuchsdauer und das Ausgangsmaterial unterscheidet. Sämtliche Kurven verhalten sich

sehr ähnlich, was wiederum auf die Tauglichkeit des Verfahrens und Reproduzierbarkeit des Behandlungserfolges schließen lässt. Bedingt durch die Ergebnisse und Erkenntnisse der Langzeitversuche wurde aber in weiteren Versuchsreihen auf dieses Medium verzichtet, da es die Elektroden schnell verkalken lässt (siehe Kapitel 4.2.4).

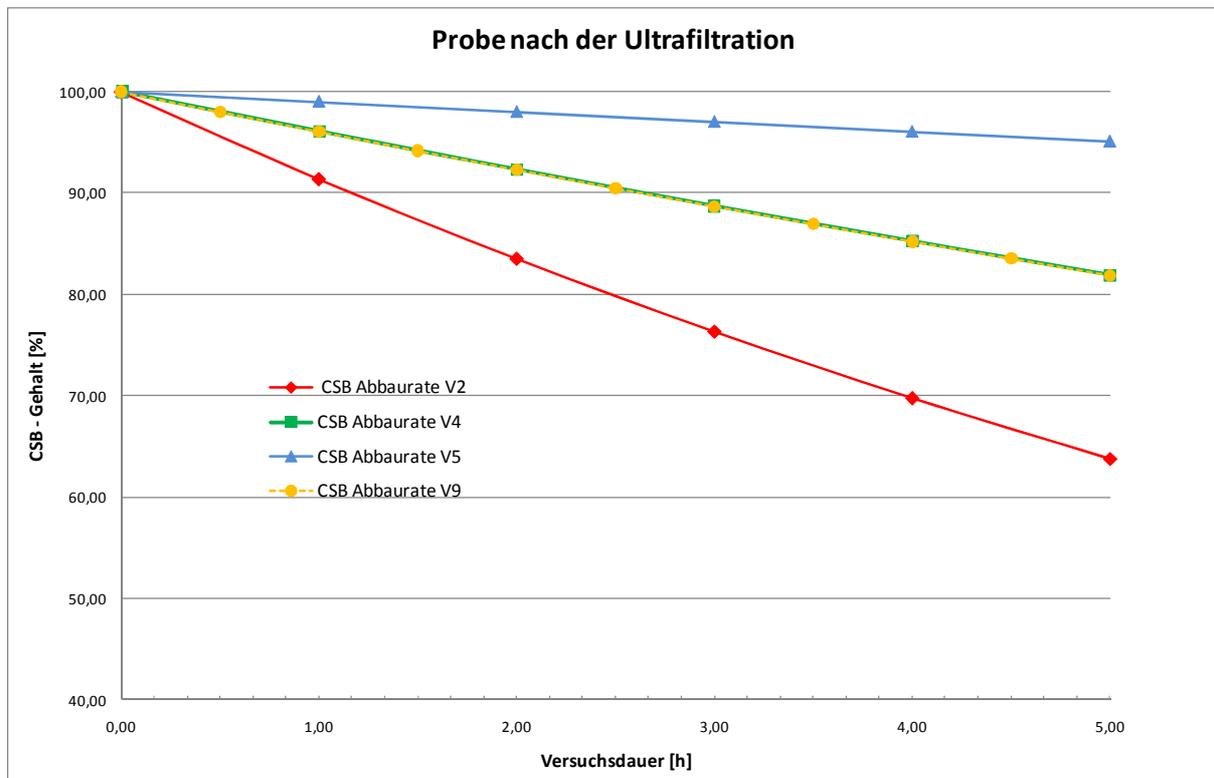


Abbildung 16: Prozentueller CSB Abbau, Medium nach der Ultrafiltration, Dauer 5 h

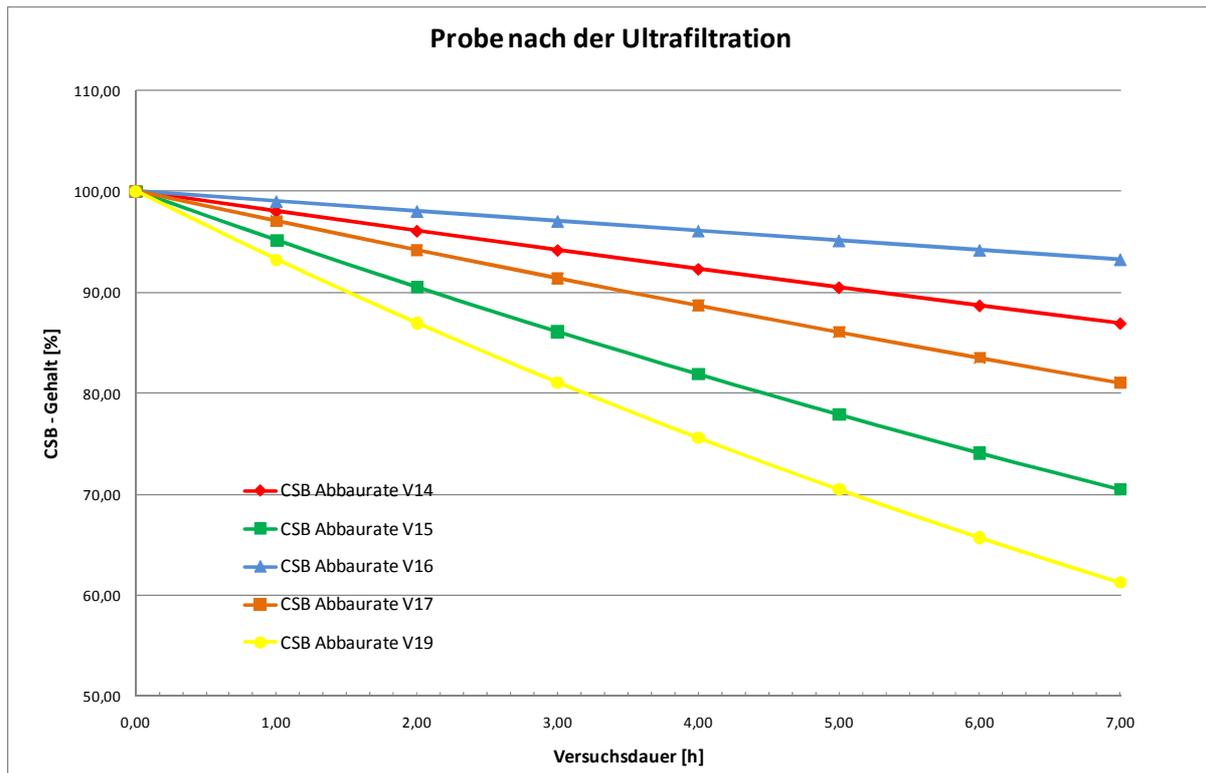


Abbildung 17: Prozentueller CSB Abbau, Medium nach Ultrafiltration, Dauer 7 h

Die Abbauleistung abhängig von dem behandelten Medium ist in Abbildung 18 und Abbildung 19 deutlich ersichtlich. Die Versuche V24 bis V31 wurden mit einer Vorlage durchgeführt, die am 30.06.2009 entnommen wurde. Obwohl diese Versuche nur eine Behandlungsdauer von einer Stunde aufweisen, konnte bei diesen im Gegensatz zu den Versuchen in Abbildung 18, bei denen die Probenentnahme an fünf unterschiedlichen Tagen durchgeführt wurde, eine erheblich bessere Abbauleistung erzielt werden. Der Versuchsaufbau war mit dem, der vorhergehenden Versuchen ident, wodurch keine Beeinflussung des Aufbaues auf den CSB Abbau möglich ist. Die eingebrachte elektrische Energie ist im Mittel der Versuche gleichbleibend. Trotzdem konnte in den Versuchen von V24 bis V31 wesentlich bessere Abbauleistungen erzielt werden. Diese Beobachtungen des Abbauerfolges lassen nur den Rückschluss auf die Unterschiedlichkeit einzelner Chargen der Musteranlage zu. Die chemische Zusammensetzung des zu behandelnden Mediums stellt den größten Einflussfaktor auf den Abbauerfolg dar.

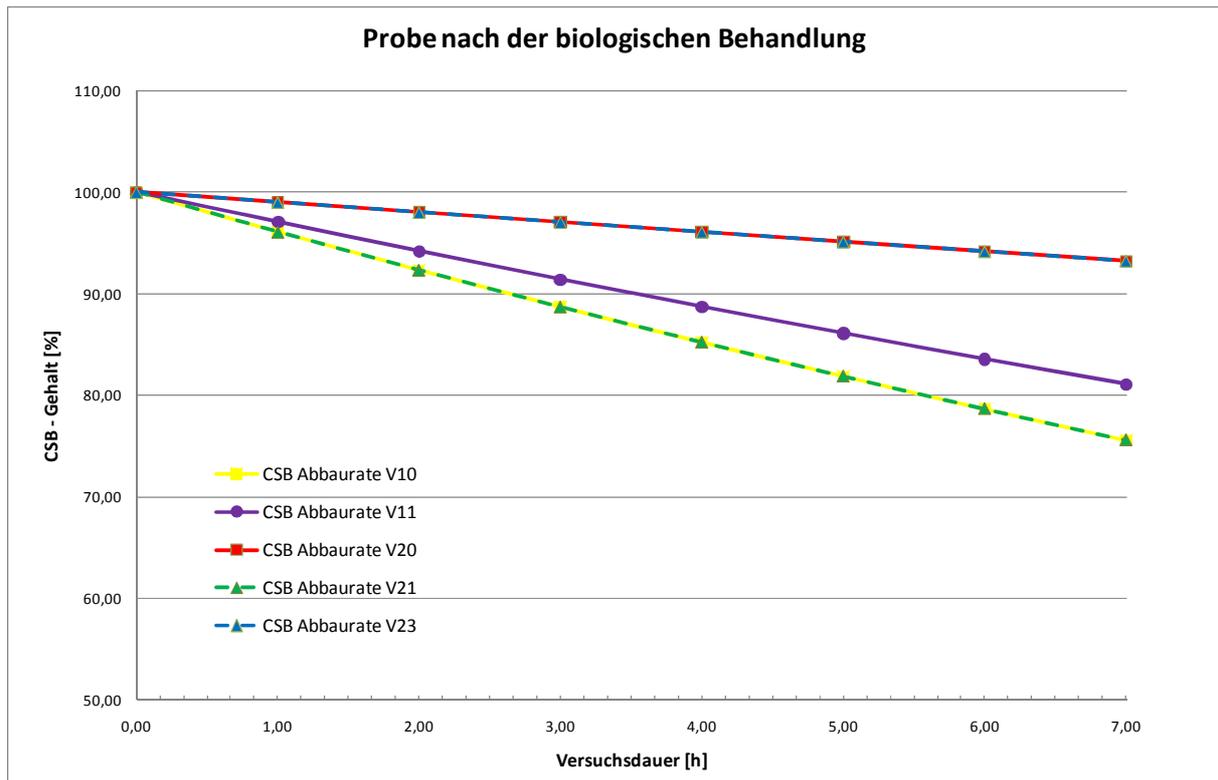


Abbildung 18: Prozentueller CSB Abbau, Medium nach Biologie, Dauer 7 h

Im Kapitel 2.1 schon gezeigt, ist der Input einer chemisch-physikalischen Behandlungsanlage sehr inhomogen in seiner Zusammensetzung. Trotz dieser Schwankungen muss aber an ein potentiellies Behandlungsverfahren die Forderung nach einem stabilen Betrieb und ausreichendem Behandlungserfolg gestellt werden. Grundsätzlich kann aber nach den ersten 31 Versuchen folgende Aussage getroffen werden: Wird mehr Energie in Form von Elektrizität eingesetzt, können bessere Abbauleistungen generiert werden. Wenn der Durchfluss erhöht wird, sinkt die Abbauleistung, da das Medium kürzer mit der Diamantelektrode in Kontakt ist, und die chemische Zersetzung der Inhaltsstoffe nicht mehr so effektiv wie bei einer längeren Kontaktdauer ist. Die dritte untersuchte Variable stellt die Versuchsdauer dar. Je länger eine Probe behandelt wurde, desto größer war die Abbaurrate des CSB Wertes. Diese Erkenntnis stellt im Bereich des Energieverbrauches, und, der daraus resultierenden Wirtschaftlichkeitsberechnung, eine signifikante Rolle dar.

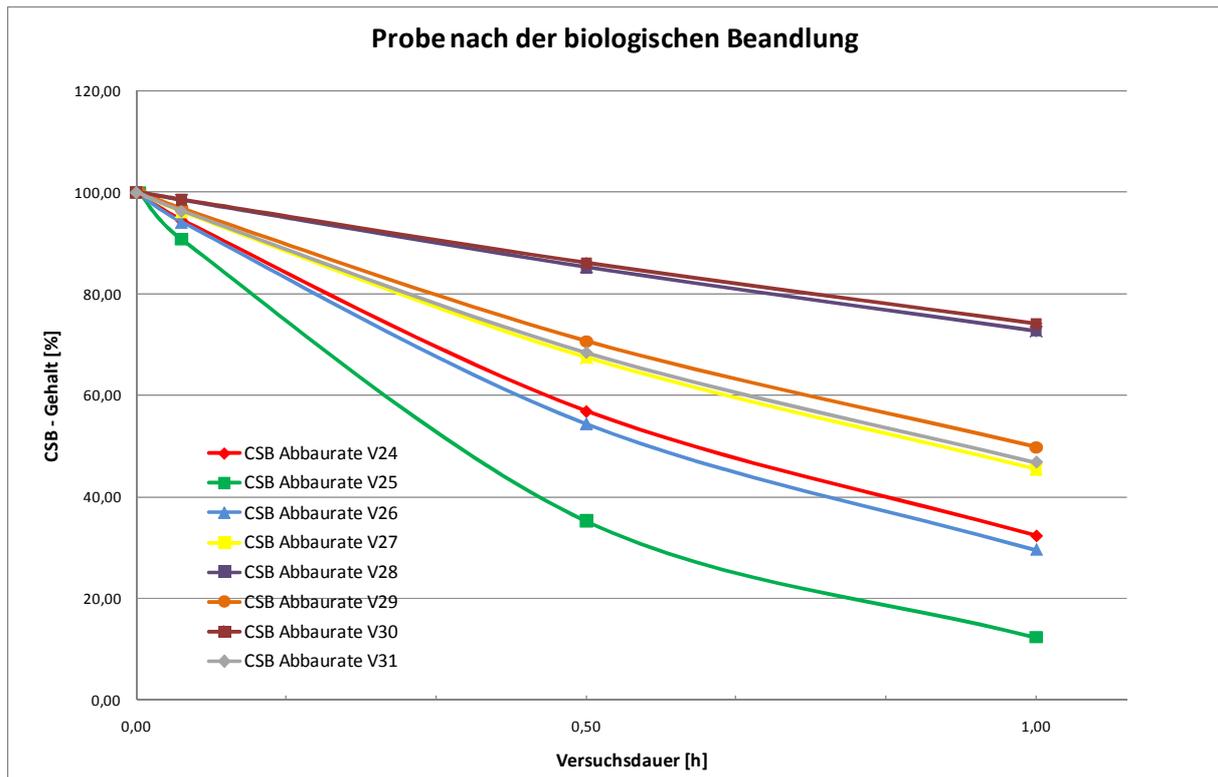


Abbildung 19: Prozentueller CSB Abbau, Medium nach Biologie, Dauer 1 h

Mit Fortdauer der Behandlung kann der CSB Wert des Abwassers immer weiter reduziert werden.

4.1.4 Versuche im kontinuierlichen Betrieb

Eine Zusammenfassung sämtlicher Versuchsdaten der kontinuierlichen Versuche befinden sich in folgenden Tabellen. Bei diesen Versuchen wurde das gesamte zu behandelnde Abwasser einmal mit der Anlage behandelt und der Abbauerfolg gemessen. Zudem wurden noch weitere Einflussmöglichkeiten, wie ein zusätzlich installierter Katalysator, getestet.

Eine Sammlung sämtlicher Daten der kontinuierlichen Versuche stellen Tabelle 6 und Tabelle 7 dar. Es sind der Probenentnahmezeitpunkt, der Ort der Probenentnahme, die Betriebsart, Schaltungen der Behandlungsanlagen, Daten der Versuchsdurchführung und der erzielte Abbauerfolg aufgelistet. Diese Werte stellen die Grundlage für die Bewertung, Interpretation und für die graphische Auswertung der Laborversuche dar.

Tabelle 6: Übersicht Laborversuche Teil 3

Versuchsüberblick kontinuierliche Versuche im Labor								
Bezeichnung	Entnahme	Versuchsdurchführung	Medium	Betriebsart B=Batch Betrieb K=Kontinuierlicher Betrieb	Elektrodenfläche [cm ²]	Strom [A]	Durchfluss [l/h]	CSB Abbaurate [%]
V48	08.10.2009	22.10.2009	NABIO	K (E4 + Kat)	30	1,54	20	8,08
V49	08.10.2009	22.10.2009	NABIO	K (E4 + Kat)	30	3,08	20	8,08
V50	08.10.2009	22.10.2009	NABIO	K (E4 + Kat)	30	1,54	40	8,16
V51	08.10.2009	22.10.2009	NABIO	K (E4 + Kat)	30	3,08	40	8,94
V52	08.10.2009	22.10.2009	NABIO	K (E4)	30	1,54	20	8,16
V53	08.10.2009	22.10.2009	NABIO	K (E4)	30	3,08	20	1,8
V54	08.10.2009	22.10.2009	NABIO	K (E4)	30	1,54	40	7,06
V55	08.10.2009	22.10.2009	NABIO	K (E4)	30	3,08	40	6,88
V56	08.10.2009	22.10.2009	NABIO	K (E 4 + E 4)	60	1,54	20	6,35
V57	08.10.2009	22.10.2009	NABIO	K (E 4 + E 4)	60	3,08	20	12,24

Tabelle 7: Übersicht Laboversuche Teil 4

Versuchsüberblick kontinuierliche Versuche im Labor								
Bezeichnung	Entnahme	Versuchs- durchführung	Medium	Betriebsart B=Batch Betrieb K=Kontinuierlicher Betrieb	Elektrodenfläche [cm ²]	Strom [A]	Durchfluss [l/h]	CSB Abbaurrate [%]
V58	08.10.2009	22.10.2009	NABIO	K (E 4 + E 4)	60	1,54	40	6,43
V59	08.10.2009	22.10.2009	NABIO	K (E 4 + E 4)	60	3,08	40	8,39
V60	08.10.2009	22.10.2009	NABIO	K (E 4 + E 4 + Kat)	60	1,54	20	8,71
V61	08.10.2009	22.10.2009	NABIO	K (E 4 + E 4 + Kat)	60	3,08	20	10,04
V62	08.10.2009	22.10.2009	NABIO	K (E 4 + E 4 + Kat)	60	1,54	40	6,27
V63	08.10.2009	22.10.2009	NABIO	K (E 4 + E 4 + Kat)	60	3,08	40	9,88
V64	08.10.2009	22.10.2009	NABIO	K (E 4 + Kat + E4)	60	1,54	20	10,75
V65	08.10.2009	22.10.2009	NABIO	K (E 4 + Kat + E4)	60	3,08	40	11,84
V66	08.10.2009	22.10.2009	NABIO	K (E2 + E4 + E4)	90	1,54	20	15,92
V67	08.10.2009	22.10.2009	NABIO	K (E2 + E4 + E4)	90	3,08	40	9,8
V68	08.10.2009	22.10.2009	NABIO	K (E2 + E4 + E4 + Kat)	90	3,08	40	14,2

Mit der Versuchsreihe V48 – V68 soll ermittelt werden, wie sich ein Medium nach einer einmaligen Behandlung verhält. Zudem wurde untersucht welchen Einfluss eine größere Elektrodenfläche auf die Abbauleistung hat. Um das simulieren zu können, wurden bis zu drei unterschiedliche Zellen (siehe Tabelle 6) in Serie geschaltet. Außerdem wurde bei diesen Versuchen teilweise ein Katalysator aus Mischoxid nach den Zellen eingebaut, der die Abbauleistung steigern sollte. Um die Vergleichbarkeit der einzelnen Versuchsergebnisse zu verbessern, wurden die Untersuchungen immer mit derselben Ausgangsprobe durchgeführt. Die ersten Versuche wurden mit einem Reaktor der Anodischen Oxidation durchgeführt und sind in Abbildung 21 zu sehen. Um den Einfluss eines nachgeschaltetem Metalloxidkatalysators beobachten zu können, wurden die gleichen Einstellungen der Versuche einmal mit und einmal ohne Katalysator gewählt (vgl. Abbildung 20). Der Katalysator soll überschüssiges Oxidationsmittel, welches im Reaktorraum noch nicht mit dem Medium reagiert hatte, zur Reaktion bringen.



Abbildung 20: Mischoxidkatalysator mit Umhausung

Bis auf den Versuch V55, welcher einen Ausreißer darstellt, der höchstwahrscheinlich auf einen Analysenfehler zurückzuführen ist, liegen alle Ergebnisse in einem Schwankungsbereich von 2 %. Aufgrund der Analysendaten kann bei diesen Versuchen kein positiver Einfluss des Katalysators auf die Abbaurrate nachgewiesen werden.

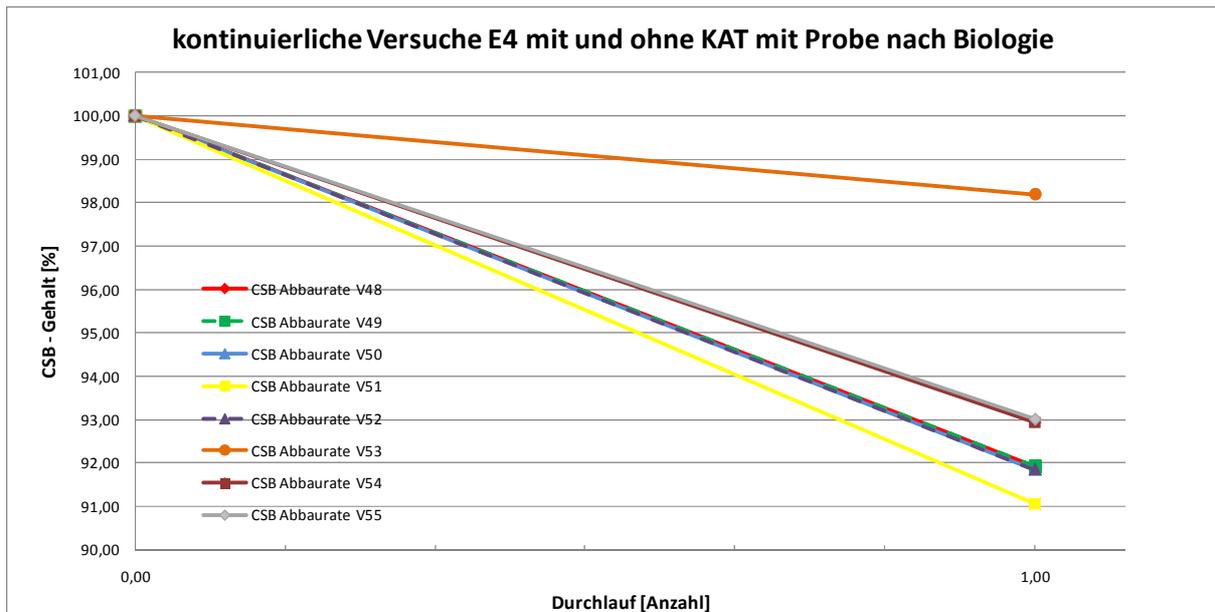


Abbildung 21: Prozentueller CSB Abbau von V48 - V55

In Abbildung 22 sind die Versuche V56 bis V63 mit ihren Abbauraten dargestellt. Zur Behandlung wurden zwei baugleiche Reaktoren verwendet. Zudem wurden die Versuche wahlweise mit und ohne Katalysator betrieben.

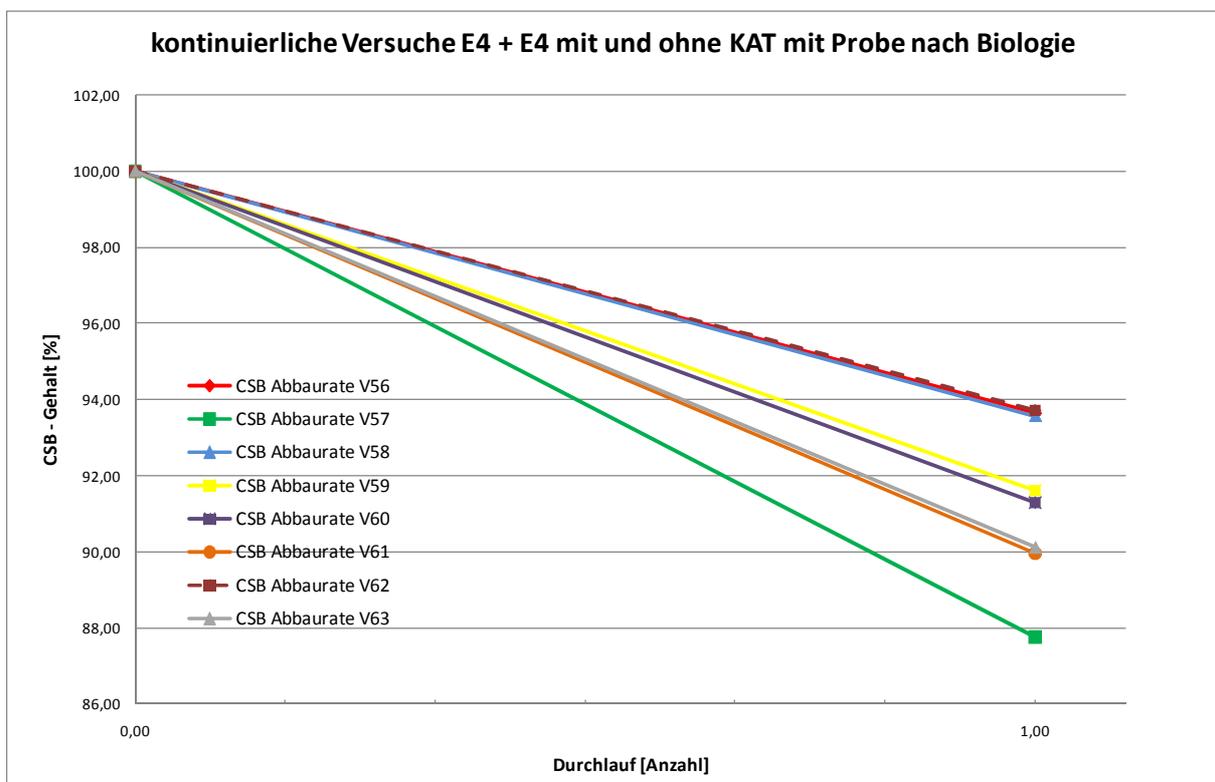


Abbildung 22: Prozentueller CSB Abbau von V56 - V63

Die Schwankungsbreite der einzelnen Endergebnisse beläuft sich auf 6 %, wobei eindeutig ein Zusammenhang zwischen Energieeintrag und Abbauleistung erkennbar ist. Die Versuche V57, V59, V61 und V63 wurden mit der doppelten Stromdichte betrieben und erzielten im Vergleich zu den anderen bessere Abbauergebnisse. Beim Einsatz eines Katalysators hingegen konnte keine signifikante Verbesserung des Ergebnisses erzielt werden. Eine Zusammenfassung der Auswertung verschiedener Versuchsaufbauten befindet sich in Abbildung 23. Jedoch ließ kein Zusammenhang der Abbauleistung zwischen den unterschiedlichen Anordnungen der Anlagenteile erkennen.

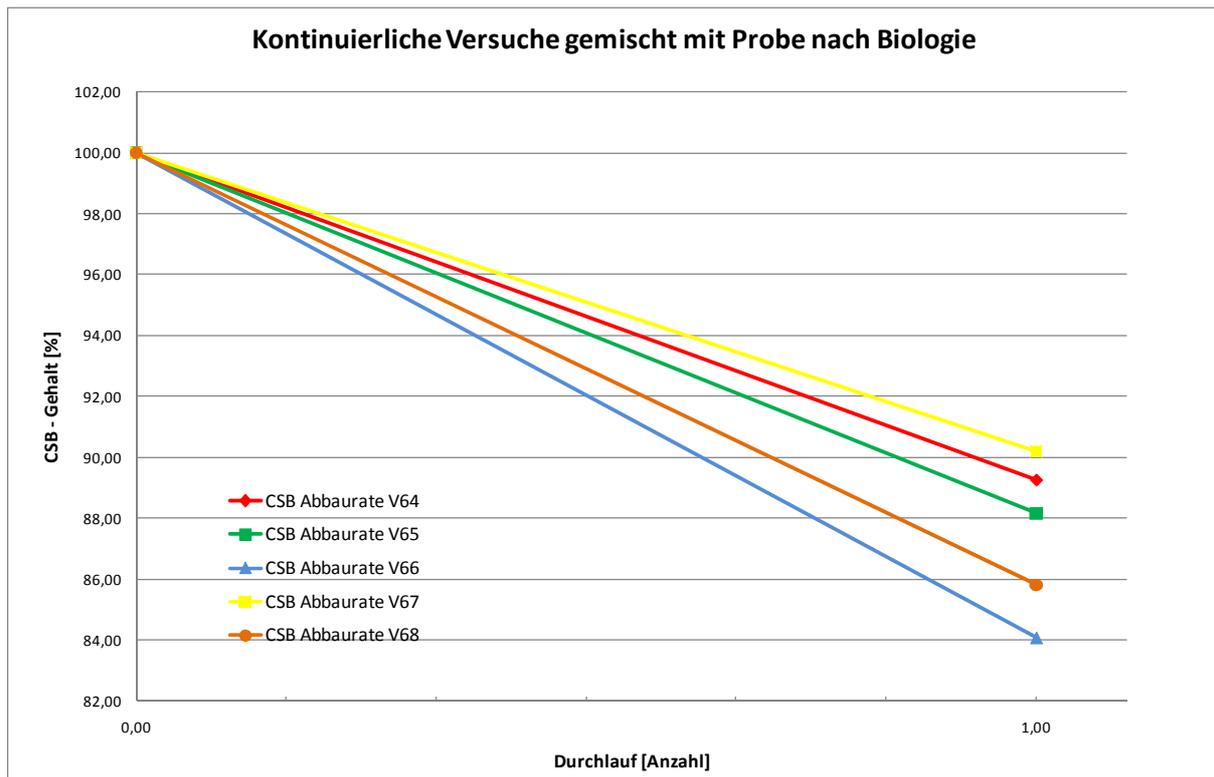


Abbildung 23: Prozentueller CSB Abbau von V64 - V68

V64 und V65 sind Versuche, bei denen nur zwei Elektroden eingesetzt wurden. Die Erwartung eines geringeren Behandlungserfolges wurde bis auf Versuch V67 bestätigt, wobei dieser im Bereich von V66 und V68 liegen sollte. Die Abweichung der Ergebnisse gegenüber dieser Erwartung ist in Analysefehlern zu finden.

4.1.5 Erkenntnisse aus den Laborversuchen

Diese Versuche lassen auf folgende Zusammenhänge in Bezug auf die Abbauleistung des CSB Wertes schließen:

- Je höher die eingebrachte Stromintensität ist, desto besser ist die Abbauleistung.
- Je geringer der Durchfluss, desto höher ist die Abbauleistung.
- Je höher die effektive Kontaktfläche der Elektroden ist, desto größer ist der Abbau.
- Außerdem kann nur das Medium, das nach der biologischen Stufe entnommen wurde, für diese Technik verwendet werden.
- Ein zusätzlicher Katalysator hat keine Auswirkungen.
- Unterschiedliche Anordnungen der Zellen haben keine Auswirkungen.

4.2 Langzeitversuche

Wie schon erwähnt, wurden zeitlich parallel zu den Laborversuchen Langzeitversuche mit verschiedenen Elektrodenmaterialien und verschiedenen Medien durchgeführt. Dabei wurden Platinelektroden und Mischoxidelektroden (MO) in Bezug auf ihre Haltbarkeit bzw. Einsatzdauer untersucht. Es wurden drei Versuche durchgeführt, wobei der Versuchszeitraum bei jedem einzelnen Versuch mit 30 Tagen festgelegt wurde. Es kamen zwei Mischoxidelektroden und zwei Platinelektroden zum Einsatz. Die Elektroden wurden solange verwendet bis sie völlig unbrauchbar wurden, oder die Versuchsdauer überschritten wurde. Die ersten Elektroden wurden schon nach einer Einsatzzeit von 28 Tagen in einem Medium mit einer Öl-Wasser Emulsion zerstört (siehe Kapitel 4.2.1). Mit den beiden Anderen, welche die komplette Versuchsdauer von 30 Tagen in einer NaCl Lösung durchhielten, konnte ein weiterer Versuch durchgeführt werden, bei dem die Mischoxidelektrode kaputt wurde. Die Platinelektrode hielt der Belastung der geplanten Dauer von 30 Tagen stand und wurde bei einem dritten Versuch eingesetzt. In den anschließenden Kapiteln sollen diese erwähnten Testreihen und deren Ergebnisse beschrieben werden.

4.2.1 Beschreibung der ersten Versuche

Bei allen Langzeitversuchen war das Ziel, Erkenntnisse über die Haltbarkeit der Elektroden zu gewinnen. Es wurde die Eignung der Elektroden, Material einer CP-Anlage nach einer Ultrafiltration und einer Neutralisation zu behandeln, untersucht. Dabei kamen als Versuchsmedien zwei unterschiedliche Lösungen (jeweils 1.000 l) zur Anwendung. Diese waren zum einen eine Natriumchloridlösung mit einem Mischverhältnis von 3 g NaCl pro Liter Trinkwasser und zum anderen eine Lösung, welche von der Musteranlage nach der Ultrafiltration und nach einer Neutralisation entnommen wurde. Um die Homogenität des Mediums von der Musteranlage über die Dauer des Versuches gewährleisten zu können, wurde ein Rührwerk in diesem Container installiert (vgl. Abbildung 24).



Abbildung 24: Langzeitversuch in Niklasdorf

Untersuchungsgegenstand waren zwei Elektroden auf Mischoxidbasis und zwei Elektroden auf Platinbasis. Es wurden beide Medien gleichzeitig mit einer Mischoxid- und einer Platinelektrode behandelt. Weitere benötigte Elemente waren zwei Netzgeräte zur Bereitstellung der benötigten elektrischen Energie für die Elektroden, eine Schlauchpumpe mit vier Pumpenköpfe, damit bei allen Behandlungssträngen der gleiche Durchfluss erzielt werden konnte, vier Datenlogger um die Spannung regelmäßig aufzuzeichnen und eine Umpolvorrichtung. Diese war nötig um etwaige Ablagerungen an den Elektroden, wie z.B: Ablagerung von Kalk an der negativen Elektrode, zu verhindern. Der Betrieb der Elektroden erfolgte mit konstantem Strom (1 A). Als Indikator für eine Zerstörung der Elektroden galt die Spannung, welche ständig gemessen wurde. Wenn die Oberfläche der Elektrode bei konstantem Strom zerstört wurde, musste die benötigte Spannung steigen. Aufgrund des Anstieges der Spannung konnte man auf die fortschreitende Zerstörung der wirksamen Elektrodenfläche schließen.

4.2.2 Auswertung erste Versuche

In Abbildung 25 kann man die Elektroden sehen, welche in einer Öl-Wasser-Emulsion über 28 Tage betrieben wurden. Der Versuch mit dem Medium nach der Ultrafiltration wurde abgebrochen, da die Mischoxid- und die Platinelektrode so stark verkalkten, dass der Durchfluss signifikant vermindert wurde und die Zellen nicht mehr funktionstüchtig waren. Wie eine chemische Analyse des abgelagerten Materials zeigte, bestand dieses nahezu zu 100 Prozent aus Kalziumoxid.



Abbildung 25: Verkalkte Platin- und Mischoxidelektrode nach 28 Tagen Versuchsdauer

Eine weitere Erkenntnis für die geplante Technikumsanlage aus diesen Versuchen ist, dass die Behandlung einer Emulsion nach der Ultrafiltration und der Neutralisation mit dieser Technik aufgrund der Eigenschaften des Mediums ungeeignet ist. Der Spannungsverlauf der ersten Versuche ist in Abbildung 26 dargestellt. Eine erhöhte Spannung lässt auf eine fortschreitende Belagsbildung an der Oberfläche der Elektroden schließen.

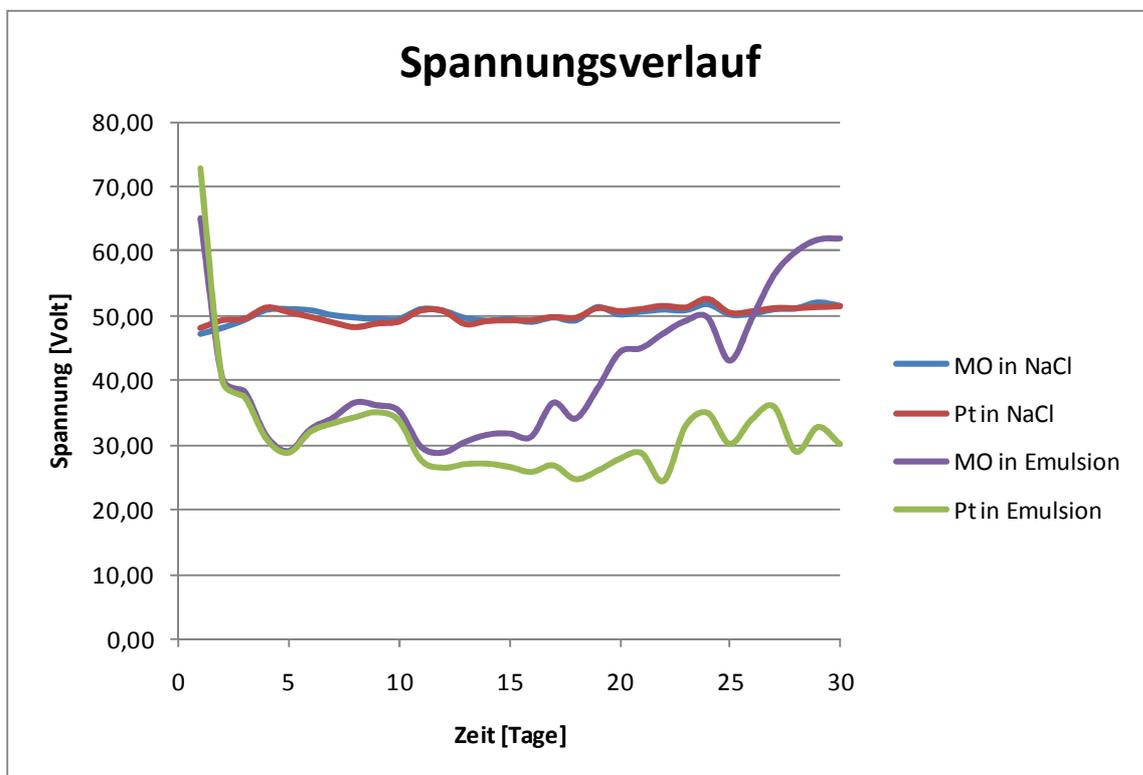


Abbildung 26: Spannungsverläufe des ersten Versuchs

4.2.3 Beschreibung der zweiten Versuche

Dieser Versuch soll weitere Aufschlüsse über die Haltbarkeit von MO- und Platinelektroden bei stetiger Erhöhung der Oxidationsmittelkonzentration liefern. Beide Elektrode wurden in einem 1.000 l Container mit Natriumchloridlösung (3 g NaCl pro Liter Trinkwasser) platziert. Diese wurden mit den gleichen Einstellungen wie Versuch eins betrieben. Überwacht und aufgezeichnet wurde die benötigte Spannung der beiden Elektroden und die Summe der produzierten Oxidationsmittel sowie die Menge des gelösten freien Chlors. Der Spannungsverlauf über die Versuchsdauer gibt eine Aussage über die fortschreitende Zerstörung der Elektroden. Es kamen dieselben Anlagenteile wie beim ersten Versuch zur Anwendung.

4.2.4 Auswertung zweite Versuche

Die Konzentrationen von freiem Chlor und dem gesamten Oxidationsmittel wurden über die gesamte Versuchsdauer gemessen und aufgezeichnet. Der Test um das gelöste freie Chlor zu messen, wurde mittels Photometrie durchgeführt. Die Messung der Summe der Oxidationsmittel erfolgte über eine iodometrische Titration, welche nachfolgend beschrieben werden soll. Die, für diese Bestimmung, benötigten Chemikalien sind:

- 0,1 molare Natriumthiosulfatlösung,
- 1%-ige Stärkelösung,
- 1 molare Kaliumiodidlösung,
- 16%-ige Salzsäurelösung,
- 0,1 molare Kaliumiodatlösung;

Bei der Analyse musste zuerst der Titerfaktor der 0,1 molaren Natriumthiosulfatlösung täglich neu bestimmt werden. Hierbei wurden 50 ml der 0,1 molaren Kaliumiodatlösung mit der Natriumthiosulfatlösung bis zu einer schwachen Gelbfärbung titriert. Danach wurden 2 ml der Stärkelösung zugegeben. Dadurch erfolgte eine bläulich-violette Umfärbung, welche bis zur Farblosigkeit austitriert werden musste. Die benötigte Menge an Natriumthiosulfatlösung wurde notiert. Der Titerfaktor wurde über folgende Formel bestimmt.

$$\text{Titerfaktor} = \frac{25,23}{\text{Vol}} \quad (6)$$

Mit Hilfe des Titerfaktors konnte die genaue Konzentration der Natriumthiosulfatlösung bestimmt werden:

$$\text{Konzentration} = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} * \text{Titerfaktor} \quad (7)$$

Nachdem diese Konzentration bestimmt wurde, konnten die Proben analysiert werden. Hierfür wurden 100 ml der entnommenen Probe mit 10 ml 1-molarer Kaliumiodidlösung und 20 ml der Salzsäure vermischt. Durch die in der Probe vorhandenen Oxidationsmittel wurde das Kaliumiodid zu Iod oxidiert. Da diese Reaktion aber langsam stattfindet, musste die Probe über Nacht in einem Kühlschrank gelagert werden, damit die Oxidation vollständig

ablaufen konnte. Die gebildete Menge an Iod entsprach der Menge an Oxidationsmittel, welche in der Lösung waren. Durch die Titration mit Natriumthiosulfatlösung konnte die Menge an verbrauchten Iod ermittelt werden.

$$\text{Konzentration } I_2 = \frac{\text{Titerfaktor} \cdot \text{Verbrauchte Mengen Titerlösung}}{2} \quad (8)$$

Mit dieser Berechnung wurden die in der Probe vorhandenen Mengen an Oxidationsmittel in Mol I_2 bestimmt. Diese Menge bezieht sich jedoch noch auf 100 ml der Probe und muss auf das Gesamtvolumen umgelegt werden (siehe Abbildung 27).

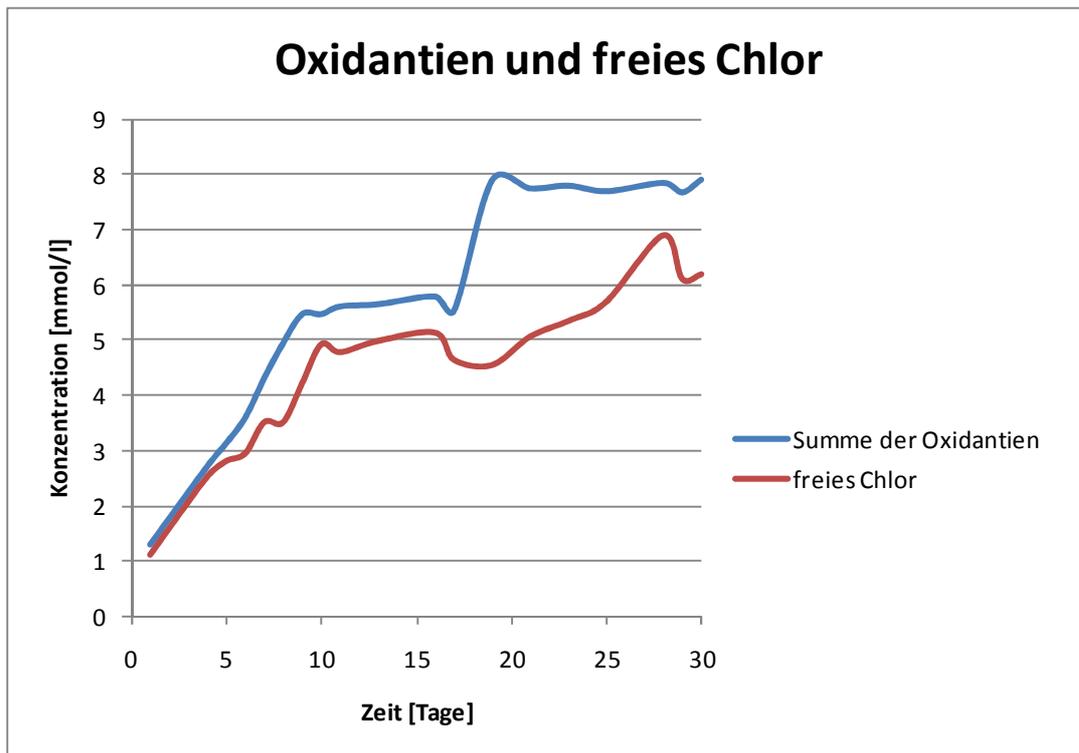


Abbildung 27: Anstieg der Oxidationsmittel und des freien gelösten Chlors

Während der ersten zehn Tage waren noch beide Elektroden an der Stromversorgung angeschlossen. Wie aber in Abbildung 28 sichtbar ist, wurde die Leistung der Mischoxidelektrode stark beeinträchtigt, was am zehnten Tag des Versuches zur Abschaltung dieser Elektrode führte. Ab diesem Zeitpunkt kann man einen geringeren Anstieg der Konzentrationen von den Oxidationsmittel und des freien gelösten Chlor erkennen, weil nur noch die Platinelektrode funktionsfähig war. Trotzdem ist eine kontinuierliche Steigerung beider Konzentrationen deutlich zu erkennen, was auf die Funktionstüchtigkeit der Platinelektrode schließen lässt.

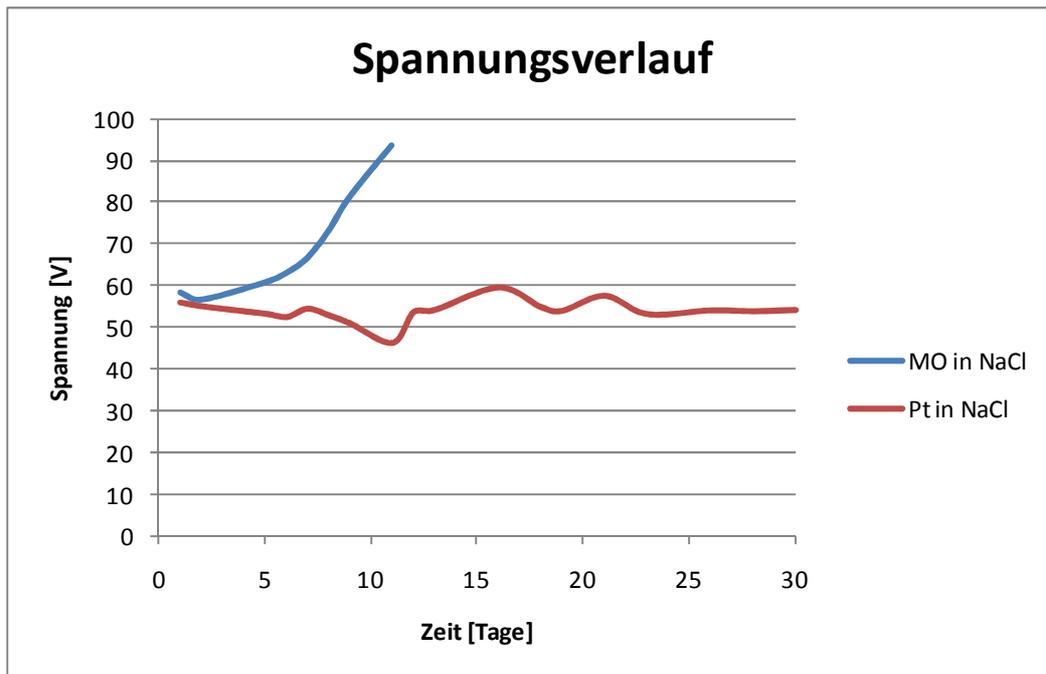


Abbildung 28: Spannungsverläufe des zweiten Versuchs

Die Mischoxidelektrode wurde nach insgesamt 40 Tagen im Dauerbetrieb, da auch die 30 Tage des ersten Versuches mit dieser Elektrode durchgeführt wurden, zerstört. In Abbildung 29 kann man die zerstörte Elektrode sehen. Diese wird im Kapitel 4.2.6 ausführlicher behandelt. Da die Platinelektrode nach der Versuchsdauer von 30 Tagen keinen Anstieg der Spannung aufwies und noch voll funktionsfähig war, wurde mit dieser Elektrode noch ein weiterer Versuch gestartet, welcher auch mit 30 Tagen Versuchsdauer anberaumt wurde.

4.2.5 Beschreibung dritter Versuch

Es wurde der Aufbau der vorhergehenden Versuche übernommen. Jedoch kam nur mehr eine Platinelektrode zum Einsatz. Der Unterschied zu den früheren Versuchen mit der Natriumchloridlösung war, dass versucht wurde, die Menge an produzierten Oxidationsmittel in einem bestimmten Wertebereich zu halten. Dieser Bereich reichte von 2 bis 4 mmol/l Oxidationsmittel. Es wurde dieser Wert mittels Titration bestimmt und aufgrund der Ergebnisse wurde Wasser aus dem Container abgelassen und von frischem Trinkwasser ersetzt. Der Salzgehalt wurde nach einem Austausch des Wassers wieder auf 3 g NaCl pro Liter Trinkwasser eingestellt.

4.2.6 Auswertung dritter Versuch

Die Platinelektrode hat auch diesen Versuch ohne weiteren Anstieg der Spannung überstanden. Dies bedeutet, dass sie auch während dieser weiteren 30 Tage nicht zerstört wurde. In Abbildung 29 sind die beiden Elektrodentypen dargestellt, wobei die Mischoxidelektrode 40 Tage und die Platinelektrode 90 Tage im Dauereinsatz waren.



Abbildung 29: MO- und Platinelektroden nach den Langzeitversuchen

Bei der Mischoxidelektrode kann man rechts oben in Abbildung 29 die völlige Oxidation des Trägermaterials erkennen, was zum Anstieg der Spannung führte. Bei der Platinelektrode kann diese Zerstörung nicht beobachtet werden, obwohl sie mehr als doppelt so lange im Einsatz gewesen ist. Aufgrund der langen Versuchsdauer und trotz Einsatz einer Umpoleinheit kann eine beginnende Verkalkung erkannt werden. Dieser Verkalkung kann aber durch eine Reinigung mit Essig oder mit einer anderen Säure, welche den Kalk auflöst, einfach Einhalt geboten werden.

4.2.7 Erkenntnisse aus den Langzeitversuchen

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass es nicht möglich war, eine Technikumsanlage in eine CP Anlage zu integrieren, wenn das zu behandelnde Medium noch relativ stark verschmutzt ist. Daher wurde eine Technikumsanlage im Ablauf der CP Anlage installiert, wo das

Abwasser schon alle Reinigungsstufen dieser Anlage durchlaufen hatte. Eine weitere wesentliche Aussage konnte über die Standhaftigkeit unterschiedlicher Elektrodenmaterialien getroffen werden. Die Platinelektroden waren stabiler und wiesen eine deutlich höhere Lebensdauer auf. In der Technikumsanlage wurden daher nur Elektroden auf Platinbasis verwendet.

5 Aufbau der Technikumsanlage

In diesem Kapitel soll die Technikumsanlage und ihre Komponenten beschrieben werden. Außerdem sollen der Batchbetrieb und der kontinuierliche Betrieb anhand einer Skizze erklärt werden. Die Entscheidungsgrundlage für die Errichtung einer Technikumsanlage lieferten die Versuchsdaten aus Kapitel 4.

5.1 Rahmenbedingungen der bestehenden Anlage

Laut Bescheid der Landesregierung Steiermark darf bei der bestehenden CP Anlage eine Tagesfracht von maximal 72 m³ behandeltes Abwasser in die öffentliche Kanalisation eingeleitet werden. Im Rahmen der Eigenüberwachung müssen folgende Parameter kontrolliert werden: [24]

- Laufend: Temperatur, pH Wert, Leitfähigkeit, eingeleitete Menge
- Täglich: CSB
- Wöchentlich: BSB₅, Summe der Kohlenwasserstoffe, Nickel, Blei, Cadmium, Zink, Chrom, Kupfer, Mangan, absetzbare Stoffe, schwerflüchtige lipophile Stoffe, Phenolindex
- Monatlich: AOX, Quecksilber

Für diese Stoffe sind seitens der Behörde maximale Tagesfrachten festgelegt worden, die in Tabelle 8 aufgelistet sind.

Tabelle 8: Erlaubte maximale Tagesfrachten [24]

Parameter	Wert [mg/l]	Tagesfracht [g]
Temperatur	35 [°C]	
pH-Wert	6,5 – 10 [-]	
Arsen	0,10	7,20
Blei	0,50	36,0
Cadmium	0,10	7,20
Chrom gesamt	0,50	36
Kupfer	0,50	36
Nickel	1,00	72
Quecksilber	0,01	0,72
Zink	2,00	144
Nitrit	10,00	720
AOX	1,50	108
Summe der KW	20,00	1.440
Phenolindex	10,00	720
Fluorid	20,00	1.440
CSB		150.000
TOC		110.000
schwerflüchtige lipophile Stoffe	150,00	10.800
abfiltrierbare Stoffe	150,00	10.800

5.2 Beschreibung der Technikumsanlage

Nachfolgend werden sämtliche Komponenten der Technikumsanlage beschrieben. Die Steuereinheit sowie die drei Reaktoren befinden sich aufgrund der örtlichen Gegebenheiten in einem Trockenraum eines Baucontainers. Die Fässer mit den zu behandelnden Medien befinden sich außerhalb dieses Raumes und sind mit Pumpen und Schläuchen mit dem Rest der Anlage verbunden.

5.2.1 Reaktoren

Das Herzstück der Technikumsanlage stellen drei baugleiche Reaktoren dar. Eine Aufschlüsselung der technischen Daten der Reaktoren befindet sich in Tabelle 9. Wie in Abbildung 30 ersichtlich, wurden die Elektroden mit einem Stecksystem für den Medientransport ausgestattet, damit ein modularer Aufbau gewährleistet ist und der Versuchsaufbau relativ rasch geändert werden kann. Das gesamte System der wasserführenden Armaturen wurde mit einem 2/3 Zoll Querschnitt gewählt und mit einem handelsüblichen Kunststoffschlauch verbunden.

Tabelle 9: Daten der Reaktoren

Technische Daten der Reaktoren		
Elektrodenzahl	[-]	4
Länge	[cm]	48,5
Breite	[cm]	14
Elektrodenabstände	[mm]	3
Gesamtfläche	[cm ²]	650



Abbildung 30: Durchflussmesser und Reaktorzellen mit Stecksystem

5.2.2 Elektrische Versorgung

Für die elektrische Versorgung der Durchflussreaktoren kamen drei Netzgeräte der Firma „Elektro Automatik“ zum Einsatz, deren Daten in Tabelle 10 aufgelistet sind. Diesen Netzgeräten wurde eine Umpoleinrichtung, welche auch eine Steuerung des Versuches zuließ und gleichzeitig mit einer Sicherheitseinrichtung gegen Überspannung versehen war, nachgeschaltet (siehe Abbildung 31).

Tabelle 10: Daten der Netzgeräte

Netzgerät	Strom [A]	Spannung [V]
PSI 9000-15 für R01	bis 15	bis 300
PSI 9000-25 für R02	bis 25	bis 300
PSI 9000-25 für R03	bis 25	bis 300

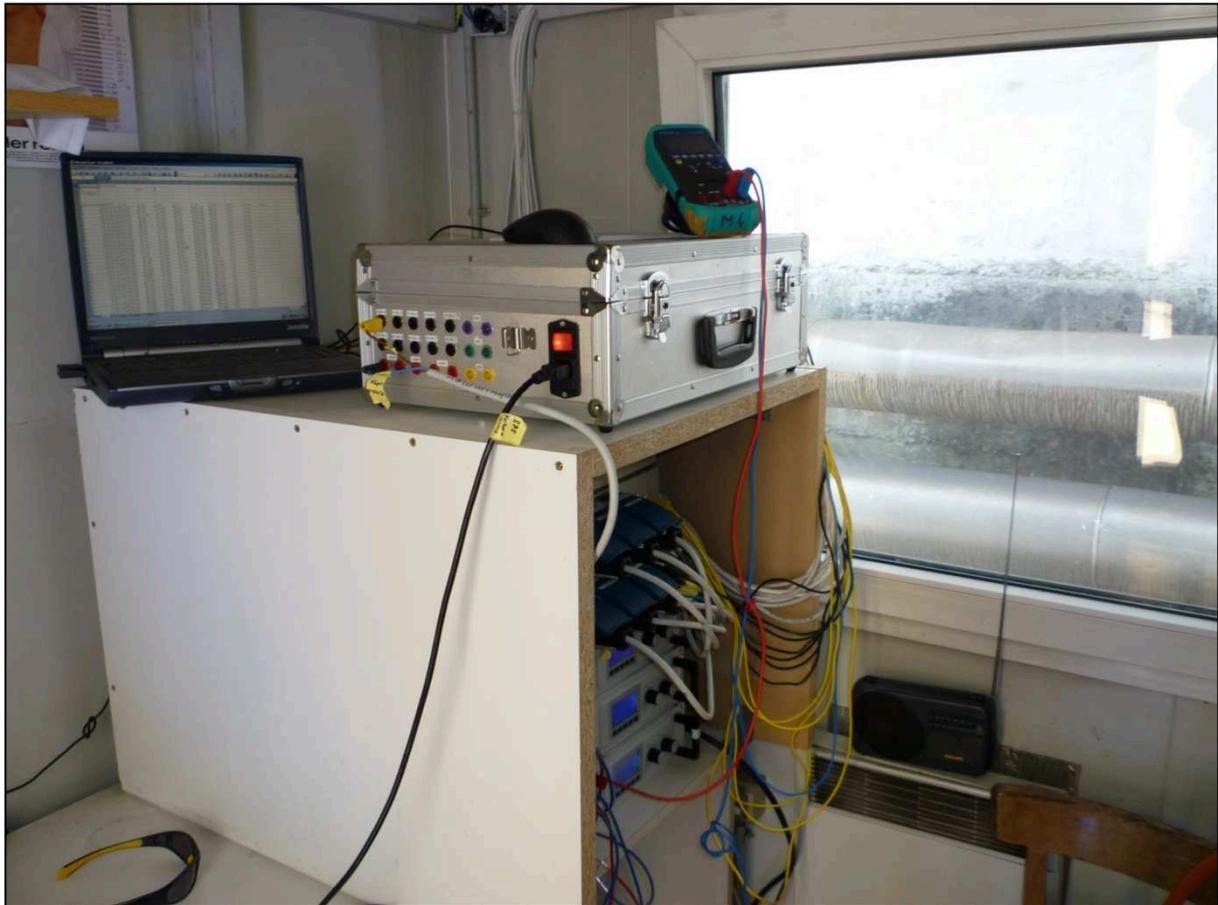


Abbildung 31: Stromversorgung, Umpol- und Steuereinheit und Datenaufzeichnung

Zur Anlagensicherheit wurden einige Maßnahmen in der Technikumsanlage integriert. Ein Schwimmer überprüfte den Wasserstand im Vorlagenbehälter und sendete ein Signal an die Steuereinheit, wenn genügend Vorlage vorhanden war. Erst dann konnten die Reaktoren unter Spannung gesetzt werden. Falls ein Problem mit der Wasserversorgung entstanden wäre, hätte sich die Anlage automatisch abschalten können. Somit konnte eine Überhitzung und eine Zerstörung der Elektroden verhindert werden. Der Vorlagenbehälter war ein 200 l fassender Kunststoffbehälter, der vor dem jeweiligen Versuch mit dem zu behandelndem Medium gefüllt werden musste (vgl. Abbildung 32).



Abbildung 32: Anlage im Batch Betrieb

Des Weiteren wurde ein Laptop verwendet, welcher die Daten über die bereitgestellte Spannung und Stromstärke aller drei Netzgeräte während eines Versuches simultan mit einem Laptop und dem Softwareprogramm „EASY POWER“ aufgezeichnet hat. Für die elektrischen Anschlüsse wurden Kabel mit einem Querschnitt von $2,5 \text{ mm}^2$ verwendet, da eine Stromstärke von ca. 12 Ampere übertragen werden musste und eine Spannung von ca. 60 Volt angelegt wurde. Diese Anlage wurde in einem eigenen Stromkreis installiert und abgesichert, damit der Betrieb der chemisch-physikalischen Behandlungsanlage immer ohne Störungen gewährleistet werden konnte.

5.2.3 Umpoleinheit

Die Umpoleinheit wurde von der HTBL Kapfenberg im Rahmen einer Projektarbeit gebaut. Sie wurde so ausgelegt, dass die Technikumsanlage vollautomatisch gesteuert werden konnte. Da zum Zeitpunkt der Auftragsvergabe noch nicht feststand wie weit die Technikumsanlage ausgebaut werden sollte. Zusätzlich zu der Grundfunktion der Umpolung der Versorgungsgleichspannung der Elektroden wurden noch einige andere Betriebsarten in die SPS Steuerung integriert. Die Bilder des Touchscreen in Abbildung 33 zeigen drei Betriebsarten und die Einstellungsmöglichkeiten der Umpolintervalle.

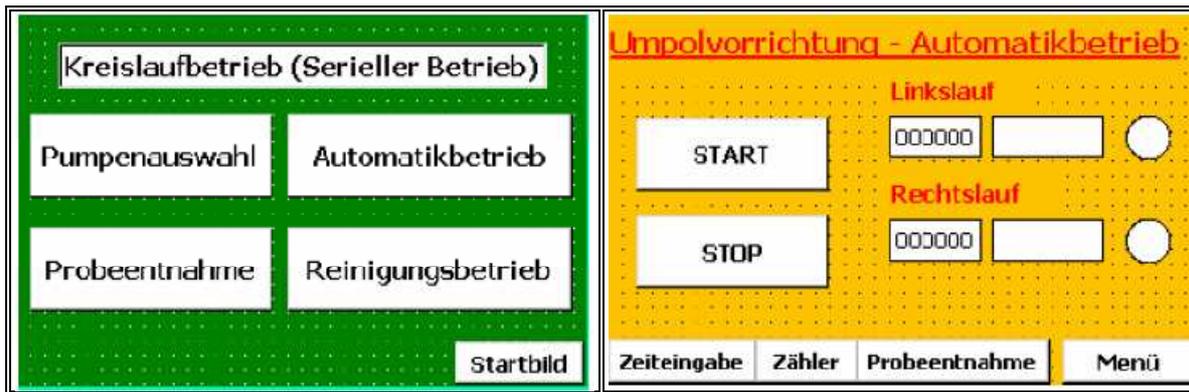


Abbildung 33: Touchscreen der Umpoleinrichtung für deren Steuerung

Die drei Betriebsarten stellen den Automatikbetrieb, den Probenentnahmebetrieb und den Reinigungsbetrieb dar:

- **Automatikbetrieb:** In dieser Betriebsart wird eine Pumpe betrieben, die das Medium durch die Anlage befördert, die Spannungsversorgung der Elektroden ist mit dem eingestellten Umpolintervall gewährleistet. Das ist die Standardbetriebsart. Sie wird im kontinuierlichen Betrieb sowie im Batch Betrieb eingesetzt.
- **Probenentnahmebetrieb:** Durch die Einstellungen dieser Betriebsart kann eine automatische Probenentnahme, welche mit angesteuerten Ventilen funktioniert, durchgeführt werden.
- **Reinigungsbetrieb:** In dieser Betriebsart wird nur eine Pumpe mit Spannung versorgt, die eine Reinigungslösung durch die gesamte Anlage fördert.

5.2.4 Pumpen

Zum Transport des Mediums wurden Tauchpumpen mit einer maximalen Leistung von 1.000 l/h eingesetzt. Diese Pumpenart hat den Vorteil, dass sie einen konstanten Volumenstrom erzeugt, den man mit einem Kugelhahnventil einfach und effektiv steuern kann. Es wurden Durchflussmesser zur steten Kontrolle des eingestellten Volumenstromes installiert (vgl. Abbildung 30). Es wurden mit dieser Anlage wiederum Versuche im Batch Betrieb und Versuche im kontinuierlichen Betrieb durchgeführt. Der technische Aufbau dieser Versuche wird in Kapitel 5.3 skizziert.

5.3 Betriebsmöglichkeiten

Die Technikumsanlage wurde, wie die Laboranlage, für zwei Betriebsarten ausgelegt. Dadurch können Versuche ohne aufwendigen Umbau im Batch Betrieb und im kontinuierlichen Betrieb durchgeführt werden. Anschließend sollen die Versuchsaufbauten anhand einer schematischen Abbildung erläutert werden und die Unterschiede der beiden Betriebsarten dargelegt werden.

5.3.1 Batch Betrieb

Bei dieser Betriebsart wurde ein Medium im 200 l Vorlagebehälter über einen gewissen Zeitraum behandelt (vgl. Abbildung 34). Aufgrund analytischer Schwierigkeiten wurden Absetzbehälter installiert um Schwebstoffe ausschleusen zu können. (vgl. Kapitel 6) Es ist wichtig zu erwähnen, dass eine Tauchpumpe die Medien aus dem Vorlagebehälter in die Anlage transportiert. Mit einem Durchflussregler konnte der Volumenstrom von 0 bis 1.000 l/h stufenlos geregelt werden, wobei ein Durchflussmesser zur Kontrolle des eingestellten Durchflusses installiert wurde. Reaktor 1 bis 3 stellten das Herzstück der Anlage dar, bei dem es durch Anlegen von Gleichspannung zur Bildung von Oxidationsmittel kam. Die elektrische Energie dafür wurde durch die Netzgeräte bereitgestellt. Da es sich um hartes Abwasser handelte, wurde eine relativ geringe Umpolzeit von zwölf Minuten gewählt um eine Verkalkung der Elektroden so gut als möglich zu vermeiden.

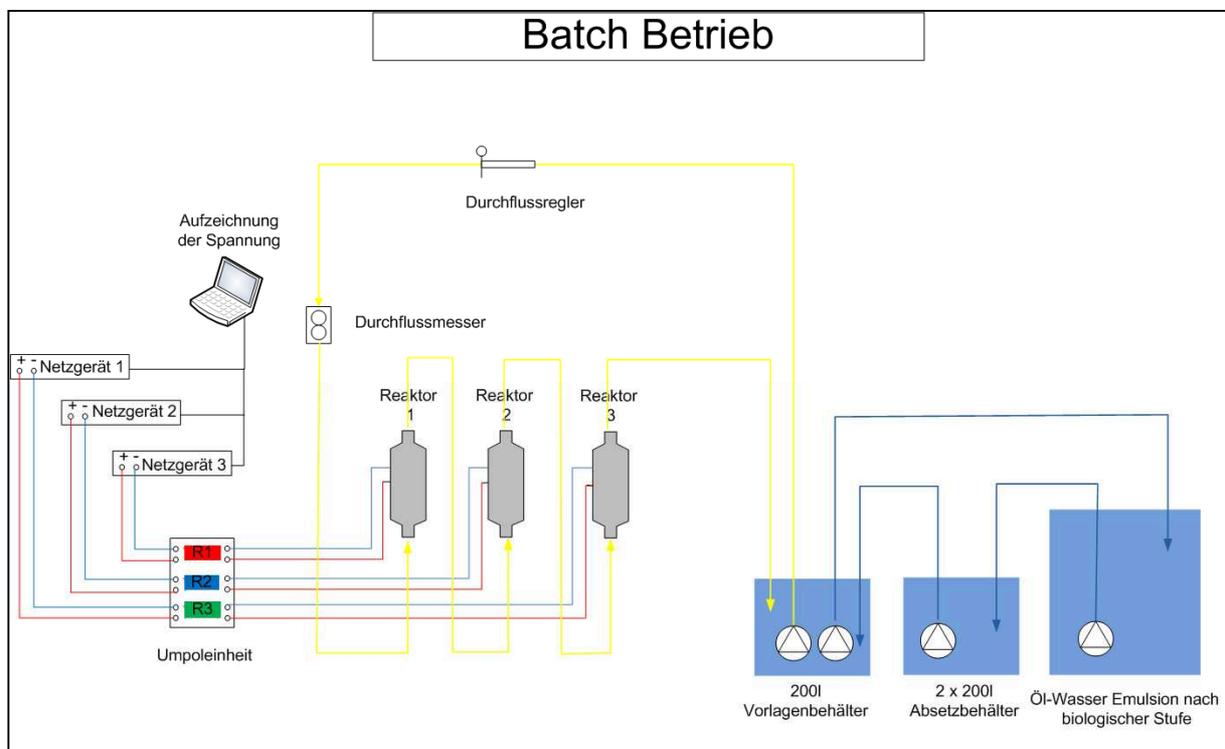


Abbildung 34: Schematische Darstellung der Technikumsanlage im Batch Betrieb

Nach der Behandlung der Medien wurde das Abwasser wieder in denselben Behälter eingeleitet aus dem es entnommen wurde. Aufgrund des Volumenstromes, hervorgerufen durch die Pumpe, entstand in dem Vorlagenbehälter eine Bewegung des Abwassers die für eine Durchmischung sorgte. Mit der Pumpleistung konnte man die stündlichen Umwälzungen der Vorlage berechnen. Es konnte jedoch nicht gesagt werden, dass definitiv jeder einzelne Liter des Mediums mit der Anlage behandelt worden ist. Um Informationen über diese Problematik zu erhalten, wurden Versuche im kontinuierlichen Betrieb durchgeführt.

5.3.2 Kontinuierlicher Betrieb

Die Anordnung der grundsätzlichen Bauelemente der Technikumsanlage waren mit dem Aufbau des Batch Betriebes ident. Der Unterschied im Betrieb stellte ein zusätzlicher Behälter dar, in dem die behandelten Medien nach der Behandlung mit der Anodischen Oxidation, eingeleitet wurden (vgl. Abbildung 35). Hierbei wurde das Abwasser mit einer Pumpe aus dem Vorlagenbehälter über die gesamte Anlage in einen weiteren Behälter geleitet. Dadurch konnte gewährleistet werden, dass das gesamte Volumen der Vorlage genau einmal behandelt wurde.

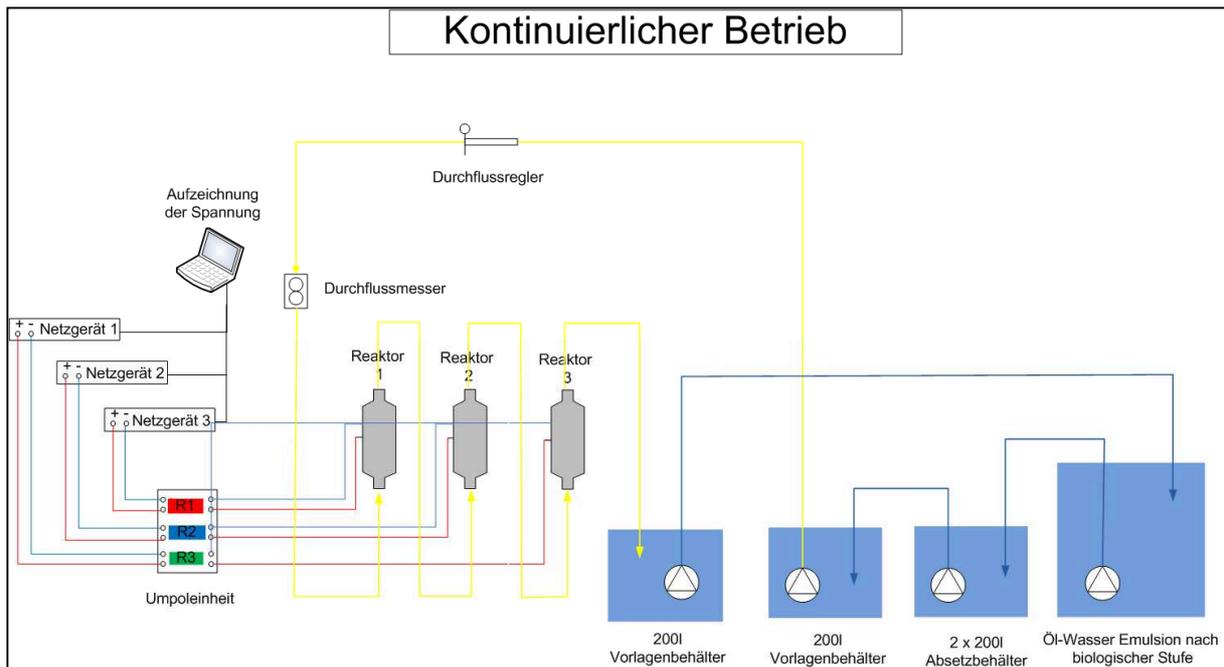


Abbildung 35: Schematische Darstellung der Technikumsanlage im kontinuierlichen Betrieb

Die Behandlung ließ sich beliebig oft wiederholen. Mit dieser Anordnung konnte man jene Abbaueffekte untersuchen, welche auf einen Behandlungsschritt zurückzuführen sind. Zusätzlich wurden Versuche mit Katalysatoren und statischen Mixern mit kontinuierlichem Versuchsaufbau durchgeführt. In Abbildung 36 ist die Technikumsanlage in ihrer letzten Ausbaustufe gezeigt. Im linken Bild sind die elektrische Versorgung mit der Verkabelung, die Umpoleinheit und die Datensicherung abgebildet. In der rechten Darstellung kann man die drei Reaktoren mit der Anodischen Oxidation, alle wasserführenden Anlagenteile und Ventile zur automatischen Probenentnahme sehen.



Abbildung 36: Vollständige Technikumsanlage: links: Steuereinheit; rechts: Reaktorraum

6 Erste Versuche

Nach dem Aufbau der Technikumsanlage wurden die ersten Versuche im Batch Betrieb durchgeführt. Die untersuchten Parameter werden in Kapitel 6.1 aufgelistet. Die Analyse der Proben wurde im Labor des Institutes für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik der Montanuniversität Leoben durchgeführt.

6.1 Betrachtete Leitsubstanzen

Die ausgewählten Parameter sollen einen Einblick geben, wie sich einzelne Stoffgruppen bzw. Kennwerte im Medium verhalten, wenn dieses mit der Anodischen Oxidation behandelt wird. Zudem wurden die Elektroden bei konstantem Strom betrieben, wobei die verbrauchte Spannung mit einem Softwareprogramm aufgezeichnet wurde und somit die, in das Medium eingebrachte, elektrische Energie mit diesen Werten laut dem Ohm'schen Gesetz berechnet werden kann.

6.1.1 CSB

Der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) stellt einen Summenparameter dar, der mit dem DOC Summenparameter verwandt ist. Durch die Bestimmung des CSB Wertes kann eine quantitative Aussage über die oxidierbaren Stoffen in einem bestimmten Volumen eines Abwassers getroffen werden. [25] Außerdem ist er der einzige Parameter der für die Kosten der Entsorgung der Abwässer in der Musteranlage herangezogen wird. (siehe Kapitel 9) Deshalb wird auf den Abbau dieses Wertes spezielles Augenmerk gelegt.

6.1.2 BSB₅

Der biochemische Sauerstoffbedarf (BSB) stellt einen Summenparameter dar. Er kann als Maß für die von Mikroorganismen abbaubaren organischen Stoffen, die in einer Probe vorhanden sind, verstanden werden. Er wird durch die Menge an Sauerstoff, die zum Abbau der enthaltenen Stoffe notwendig ist, bestimmt. Der Ausgangswert des Sauerstoffes und der Sauerstoffgehalt nach einem Zeitraum von fünf Tagen werden gemessen. Die Differenz stellt den Verbrauch des Sauerstoffes, den BSB₅, dar. Laut Definition aus der Norm ist der BSB_n folgend beschrieben: „Die Massenkonzentration an gelöstem Sauerstoff, die unter festgelegten Bedingungen durch die biochemische Oxidation von organischen und/oder anorganischen Stoffen im Wasser verbraucht wird. n ist die Inkubationszeit; n ist entweder 5 oder 7.“ [26] Da die behandelten Medien stets nach der biologische Stufe entnommen wurden, sollte der BSB₅ Wert vor der Behandlung sehr klein sein.

6.1.3 Verhältnis BSB_5/CSB

Dieses Verhältnis wird herangezogen um eine Abschätzung der biologischen Abbaubarkeit von Abwasser zu erhalten. [27]

- $BSB_5/CSB < 0,2$ schlecht abbaubares Abwasser
- $BSB_5/CSB 0,2 - 0,4$ gut bis mäßig abbaubar
- $BSB_5/CSB > 0,4$ gut abbaubar

Der BSB_5 Wert sollte bei allen Proben stets klein sein, da das Abwasser aus einem Behandlungsschritt direkt nach der biologischen Stufe entstammt. Mit diesem Parameter soll eine Lösung auf folgende Problemstellung gefunden werden: Mit der Anodischen Oxidation können schwer abbaubare Stoffe gecrackt werden, wodurch diese Substanzen in weniger schwer abbaubare umgewandelt werden können. Der Gedanke war, dass für einen weiteren Abbau von den umgewandelten, leichter abbaubaren Substanzen, Abwasser wieder in eine biologische Stufe eingeleitet werden könnte. Es hat sich aber mit den Daten in Abbildung 37 gezeigt, dass sich der CSB nicht in einem wesentlichen Ausmaß in leichter abbaubare Substanzen zerlegen ließ. Damit funktionierte eine Nachbehandlung des vorbehandelten Abwasser mit einer biologischen Stufe nicht.

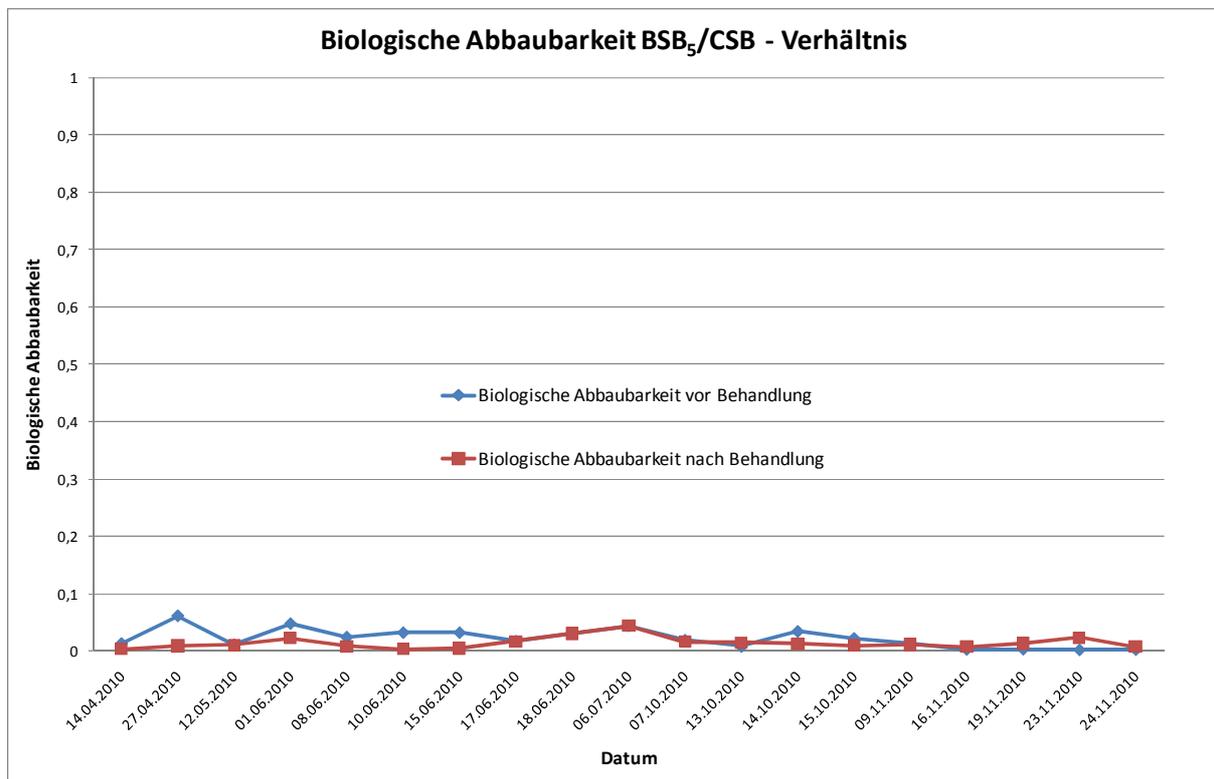


Abbildung 37: Daten der CSB und BSB_5 Werte

6.1.4 TOC

Dieser Parameter stellt ein Maß für den Kohlenstoffgehalt ungelöster und gelöster organischer Stoffe in Wasser dar. Es kann aber keine Aussage über die Art der organischen Substanz getroffen werden. Der TOC stellt einen Summenparameter des Kohlenstoffs, welcher an gelösten oder suspendierten Stoffen im Wasser gebunden ist, dar. [28] Das Verhältnis TOC/CSB hat stets ähnliche Werte geliefert; aus diesem Grund wurde der TOC bei späteren Versuchen nicht mehr analysiert.

6.1.5 pH Wert

Der pH Wert muss laut Bescheid in einem Bereich von 6.5 – 10 liegen. Er wurde bei jeder Probenentnahme bzw. jede Stunde bestimmt. Bei den Versuchen im kontinuierlichen Betrieb konnte der pH Wert stets in diesem Fenster gehalten werden. Vor allem bei Versuchen im Batch Betrieb, die eine lange Versuchsdauer hatten, wurde ein pH Wert erreicht, der die untere Grenze deutlich unterschritten hatte. Die Anodische Oxidation säuert das zu behandelnde Medium aufgrund der stattfindenden chemischen Prozesse an und senkt somit den pH Wert. Bei einem pH Wert unter 6.5 muss das Medium mit einer Lauge neutralisiert werden um es einleiten zu dürfen.

6.1.6 Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit der Vorlage stellt für die Einleitung kein rechtliches Kriterium dar. Dennoch wurde sie immer zusammen mit dem pH Wert gemessen, weil sie für die Funktionsweise der Elektroden wichtig ist. Laut Hersteller muss mindestens eine Leitfähigkeit von 1 mS/cm gegeben sein, damit die Anodische Oxidation funktionieren kann. Diese Grenze stellt jedoch in der Technikumsanlage kein Problem dar, da das zu behandelnde Medium immer eine vielfach höhere Leitfähigkeit besessen hat. Wenn die Leitfähigkeit höher ist benötigt man weniger Spannung um eine konstant eingestellte Stromdichte zu erreichen, wodurch eine geringere elektrische Leistung verbraucht wird, was wiederum Kosten spart.

6.1.7 Temperatur

Die Überwachung der Temperatur erfolgte als Standarduntersuchung bei jeder Probenentnahme bzw. jede Stunde. Es war wichtig wegen den Bestimmungen der Indirekteinleiterverordnung die Einleittemperatur bei 35 °C zu halten. Vor allem beim Batch Betrieb kann aber die Temperatur aufgrund des elektrischen Energieeintrages nicht in diesem Bereich gehalten werden. Die Temperatur stieg vor allem bei Versuchen die in den Sommermonaten durchgeführt wurden auf über 50 °C. Aufgrund des Temperaturanstieges durfte das behandelte Medium nicht sofort eingeleitet werden, sondern musste erst bis zur erlaubten Temperatur abgekühlt werden.

6.1.8 Lipophile schwerflüchtige Stoffe

Diese Stoffgruppe stellt einen Summenparameter für in Wasser suspendierte, emulgierte oder gelöste Stoffe dar. Es werden unpolare bzw. schwach polare Verbindungen, deren

Siedepunkt über 250 °C liegt erfasst. Diese Verbindungen sind tierische und pflanzliche Öle und Fette, sowie Mineralöle und Wachse bzw. nichtionische Tenside. Es wird die Summe der extrahierbaren Stoffe nach einer Trocknung bei 80 °C gravimetrisch bestimmt. [29] Mit dieser Analyse kann festgestellt werden, ob sich Öle und Fette nach einer Behandlung mit der Technikumsanlage abbauen lassen.

6.1.9 Färbung und Trübung

Diese beiden Parameter sollen eine Bleichwirkung durch die oxidative Behandlung von Schwebstoffen dokumentieren, wie in Abbildung 38 augenscheinlich der Fall ist.



Abbildung 38: Fortschreitende Bleichung der Medien

6.1.10 Absetzbare Stoffe

Dies sind im Wasser ungelöste Stoffe, welche sich nach einer definierten Zeit in einem Inhoff-Trichter absetzen. Es wird das Volumen gemessen, welches diese Stoffe einnehmen. [30] Durch den ermittelten Wert kann eruiert werden, welches Volumen an absetzbaren Stoffen in den Sedimentationsbecken bei der Technikumsanlage abgeschieden wurde und somit nicht in die Reaktorräume der Anodischen Oxidation kommen konnte. Bei einer Analyse wurde der Wert von 4 ml/l an absetzbaren Stoffen in der Vorlage ermittelt. In einem Absetzbecken mit einem Fassungsvermögen von 200 l wurde ein Volumen von 800 ml abgesetzt. Die Vorteile der Abscheidung dieser Stoffe ist in folgenden Punkten zusammengefasst:

- Um unbekannte, nicht interpretierbare Effekte im Reaktorraum auszuschließen,
- Um eine Verschmutzung der Kontaktflächen im Reaktor zu vermeiden,
- Um Vorlagen zu erlangen die einheitliche Zusammensetzungen aufweisen;

6.2 Probleme der ersten Versuche und deren Behebung

Fehler beim Anlagenbau sind schnell aufgefallen und konnten rasch behoben werden. Probleme bei der Probenentnahme und bei der Analyse einzelner Parameter wurden erst erkannt als schon einige Versuche analysiert worden sind. Diese wurden durch Technikumstellungen und Standardisierungen beseitigt.

6.2.1 Leckagen

Hauptsächlich traten Leckagen bei den Schraubverbindungen zwischen den Bauteilen auf. Um diese Schraubverbindungen völlig abzudichten, wurde jedes Außengewinde mit einem Teflonband als Dichtmaterial umwickelt und wieder in das Bauteil eingeschraubt.

6.2.2 Überlastung einzelner Stromkreise

In den Räumlichkeiten der Technikumsanlage gab es mehrere 230 V Steckdosen, welche mit unterschiedlichen Stromkreisen abgesichert waren; nachträglich wurde eine zusätzliche 400 V Steckdose für die Umpoleinheit installiert. Mit einer Verteilerdose konnten mehrere elektrische Verbraucher durch eine 230 V Steckdose versorgt werden. Der Stromkreis dieser Versorgung wurde durch diese Verbraucher allerdings thermisch überlastet und die elektrische Sicherung schaltete die Energieversorgung für die Reaktoren ab. Aus diesem Grund wurde eine weitere 230 V Steckdose in einem anderen Stromkreis abgesichert, sodass die Verbraucher auf beide Stromkreise aufgeteilt wurden, womit sich eine deutliche Entlastung des vorher überlasteten Kreises ergeben hat.

6.2.3 Einstellung der Umpolintervalle

Die Einstellung der Umpolintervalle erforderte eine genaue Beobachtung der Spannung während der Versuche. Aufgrund eines Anstieges der Spannung kann auf die beginnende Verkalkung der Elektroden geschlossen werden. Um eine weitergehende Verkalkung zu vermeiden, werden die elektrischen Pole automatisch durch die Umpoleinheit nach einem voreingestellten Zeitintervall getauscht. Mit der Erfahrung der ersten Versuche wurde das Zeitintervall auf zwölf Minuten eingestellt. Zu häufige Umpolungen schaden der Stabilität der Elektrode, bei zu seltenen kommt es an den Elektroden allerdings rasch zu starken Verkalkungen.

6.2.4 Analyseprobleme

Vor allem bei der Analyse des CSB Wertes traten Probleme auf. Es wurde eine Probenmenge von 20 ml untersucht. Bei den ersten Versuchen wurden Proben entnommen, die nicht filtriert waren und daher Schwebstoffe aufwiesen. Diese Schwebstoffe bestanden aus organischem Material, was den CSB Wert stark beeinflusst, da in diesen Schwebstoffen der CSB Wert vielfach höher war als der gelöste CSB Wert im Abwasser. Dies hatte eine große Schwankungsbreite der analytischen Ergebnisse zufolge, da die Schwebstoffe nicht homogen in der Probe verteilt waren und daher einmal mehr und einmal weniger Schwebstoffe bei der Beprobung/Analyse erfasst wurden. Es war nicht selten, dass die Ergebnisse aus den Analysen einen höheren CSB Wert nach dem Versuch lieferten, als die Ausgangsproben aufwiesen. Um den Einfluss der Schwebstoffe ausschließen zu können, wurden zwei Absetzbecken installiert. Zusätzlich wurden ab dem Versuch 13 die Probe für den CSB Wert mit einer Filternutsche und einem Filterpapier (Schwarzband) vor der Analyse filtriert (siehe Abbildung 39). Aufgrund dieser Umstände sind auch die Ergebnisse der ersten zwölf Versuche der Technikumsanlage nicht aussagekräftig und wurden verworfen. Die

Die Probenentnahme erfolgte immer bei gleicher Eintauchtiefe des Probenentnahmegertes. Es wurden stets zwei 1-l-Flaschen aus Glas abgefüllt, wobei der Inhalt einer Flasche mit einer Filternutsche und einem Filterpapier (Schwarzband) gefiltert wurde. (Siehe Kapitel 6.2.4) Mit der gefilterten Probe wurde der CSB und der BSB₅, mit der ungefilterten wurden die lipophilen schwerflüchtigen Stoffe analysiert. Bei den ersten Versuchen wurde noch eine Probe von 50 ml entnommen, mit der der DOC untersucht wurde. Für die vereinzelt Analyse der Färbung, Trübung und der absetzbaren Stoffe wurden Glasflaschen mit einem Inhalt von zwei Liter verwendet. Die Messung von Temperatur, Leitfähigkeit und pH Wert wurde direkt im Vorlagenbehälter mit einem mobilen Messgerät durchgeführt. (siehe Abbildung 41).



Abbildung 41: Messung von pH Wert, Leitfähigkeit und Temperatur

7 Versuchsreihen mit der Technikumsanlage

Die Versuchsreihen wurden mit einem Medium aus dem Ablauf der CP Behandlungsanlage durchgeführt. Diese Medien haben schon alle Reinigungsstufen der CP Anlage durchlaufen und werden in die öffentliche Kanalisation eingeleitet. Die Technikumsanlage wurde durch einen Bypass der CP Anlage mit diesem Ablaufwasser beschickt und sollte das Abwasser mit der Anodischen Oxidation behandeln. Vorrangiges Ziel der Behandlung war eine Reduktion des CSB Wertes. Dennoch wurden andere Parameter analysiert um eine bessere Aussage über das behandelte Medium und über die Wirkungsweise der Anodischen Oxidation treffen zu können (vgl. Kapitel 6.1). In folgenden Kapiteln sollen die Analyseergebnisse der Technikumsversuche interpretiert werden.

7.1 Versuchsreihe bis V16

Bei den Versuchen bis V13 konnten aus Gründen, die in Kapitel 6.2 erläutert wurden, keine befriedigenden Ergebnisse beim Abbau des CSB Wertes geliefert werden. Nach der Behebung dieser Probleme wurden zu Testzwecken weitere Versuche (V14, V15, V16) durchgeführt und analysiert. Die Daten dieser Versuche konnten eine bessere Qualität der Ergebnisse liefern. Durch die Versuche bis V16 sollten die geeigneten Versuchsparameter und die passenden Probenentnahmetechniken gefunden und standardisiert werden, um in Folge bei weiteren Behandlungen diese Einstellungen zu verwenden.

7.2 Versuchsreihe zur Ermittlung der optimalen Einstellungen

Es galt zu ermitteln, bei welchen Einstellungen im Batch Betrieb der Abbau des CSB Wertes am besten funktioniert. Die veränderlichen Parameter waren der Durchfluss (max. 1.000 l) und die Stromstärke (max. 90 mA/cm², laut Angaben des Herstellers der Elektroden), dargestellt in Abbildung 42. Die Durchflussraten der Versuche betragen 330, 660 und 990 l/h. Die Einstellungen der Stromdichte beliefen sich auf 30, 60 oder 90 mA/cm². In diesem Diagramm kann man folgende Tendenzen, wobei der Versuch V23, vermutlich wegen Analyseproblemen einen Ausreißer darstellt, ablesen:

- Bessere Abbauleistung bei höheren Stromstärken
- Bessere Abbauleistung bei geringerem Durchfluss

Um sicherzugehen, dass die ausgewerteten Ergebnisse auch wiederholbar sind, wurde der Versuch V19 erneut durchgeführt. Die Wiederholung wurde V30 benannt und lieferte mit den gleichen Einstellungen eine Abbauleistung des CSB Wertes von 38 %, was den Abbauerfolg bestätigte. Der prozentuelle Abbauerfolg war bei V19 am größten, dennoch wurde der Wirkungsgrad (Abbauleistung/eingesetzte Energie) ermittelt um die effektivsten Einstellung zur Reduktion des CSB Wertes zu ermitteln. Laut Faraday'schem Gesetz liegt die theoretisch mögliche Abbaumenge an CSB bei 300 mg pro eingesetzter Amperestunde. [31] Der Wirkungsgrad der Anlage (siehe Anhang) war außer bei Versuch V23, bei Versuch V19 am besten. Sämtliche weitere Versuche wurden deshalb nur mehr mit den Einstellungen der maximal möglichen Stromdichte und mit einem Durchfluss von 330 l/h durchgeführt.

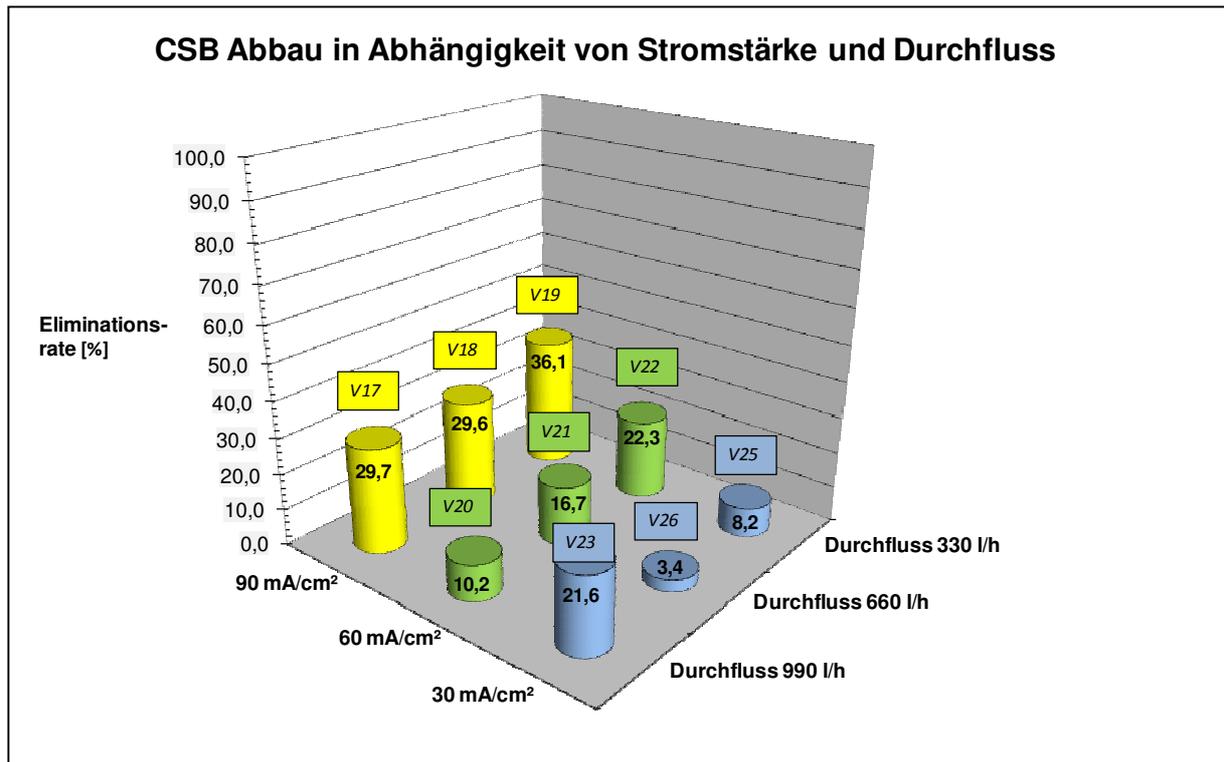


Abbildung 42: Abhängigkeit des CSB Abbaus von Durchfluss und Stromstärke

7.3 Versuchsreihen mit Katalysator und/oder statischem Mischer

Diese Versuchsreihe wurden im kontinuierlichen Betrieb durchgeführt und sollten Aufschlüsse liefern, ob zusätzliche Einbauten, wie ein statischer Mischer oder ein Katalysator, einen Effekt auf die Abbauleistung des CSB Wertes haben. In Kapitel 4.1.4 ist ein Katalysator abgebildet und erklärt. Der Einsatz von statischen Mixern bietet folgende Vorteile (siehe Abbildung 43): [32]

- Hoch effektiver Stoffübergang,
- Keine beweglichen Teile,
- Kompakte Bauweise,
- Geringer Energieverbrauch,
- Geringe Investitions- und Energiekosten;

Aufgrund einer Querschnittsverminderung kommt es im statischen Mischer zur Wirbelbildung. Dadurch können Oxidationsmittel mit dem Medium besser in Kontakt gebracht werden. [10]

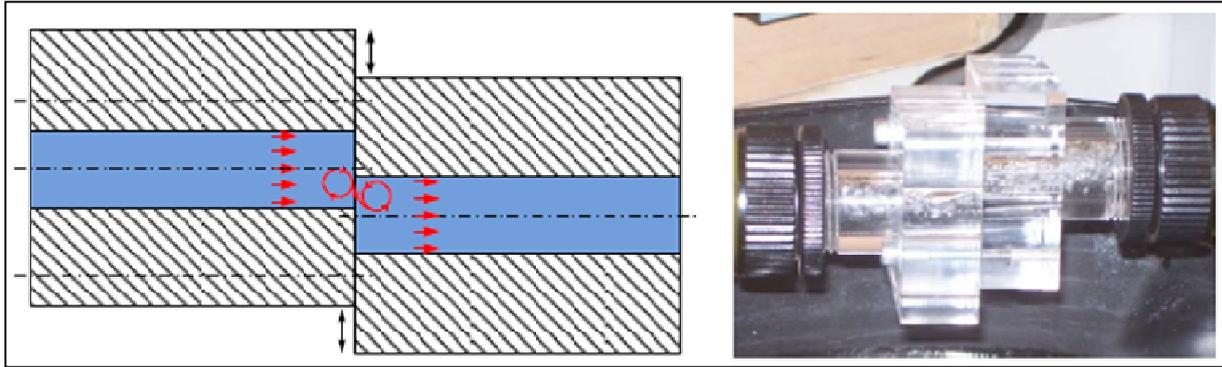


Abbildung 43: Aufbau eines statischen Mixers [10]

In Abbildung 44 ist der unterschiedliche Abbaugrad der verschiedenen Versuchsaufbauten ersichtlich. Wobei wie bei den Laborversuchen kein erhöhter Abbaueffekt mit einem Einsatz eines Katalysators erreicht werden konnte. Beim Versuch V37 konnte durch einen statischen Mischer die Abbauleistung gesteigert werden, was auf die verbesserte Kontaktierung der Oxidationsmittel mit dem Medium zurückzuführen ist.

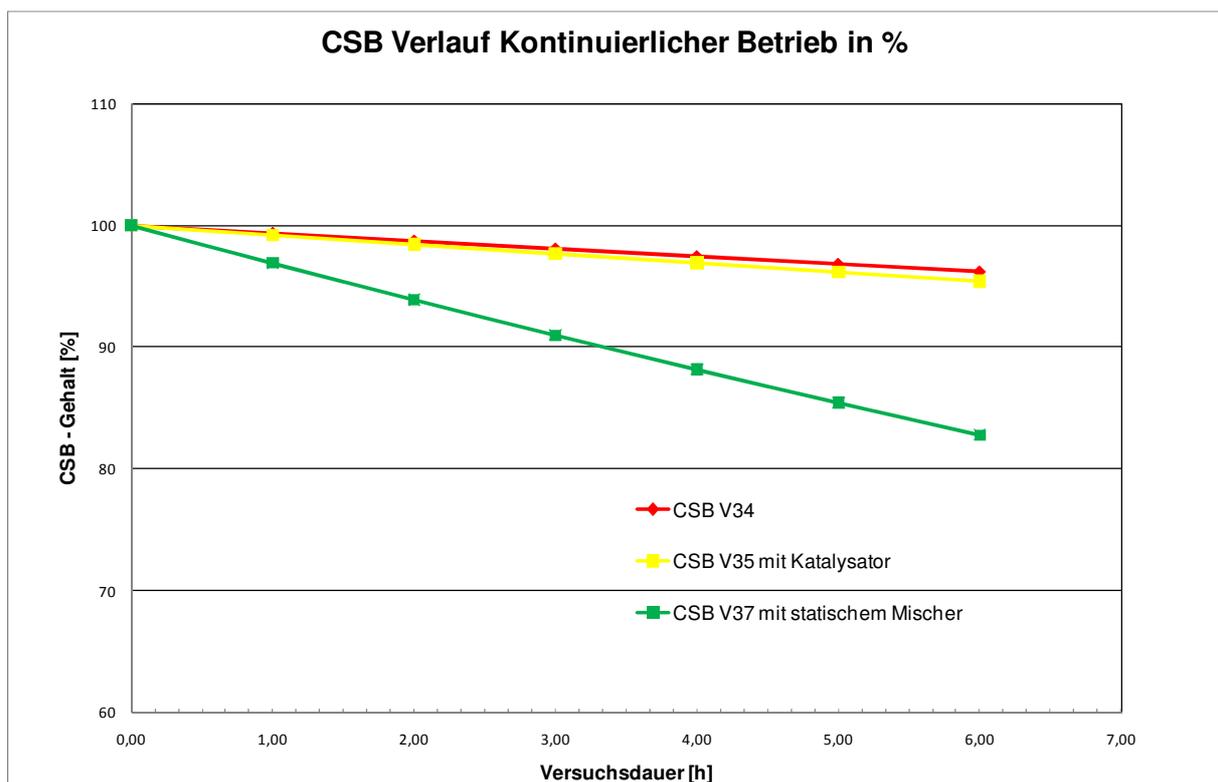


Abbildung 44: CSB Verlauf der kontinuierlichen Versuche

7.4 Beobachtete Grundsätze bei allen Versuchen

In Kapitel 7.4 sind die Entwicklungen einiger Parameter im Laufe einer Behandlung anhand von repräsentativen Versuchen dargestellt. Da die Tendenzen der Leitparameter während der Behandlungen bei allen Versuchen ident waren, wurden für die Erklärung des Verhaltens einige Beispiele ausgewählt. Dennoch wies jede einzelne Probenmatrix eine andere

Zusammensetzung auf, wodurch sich leichte Abweichungen der zu erwartenden Ergebnisse in den Abbildungen ergeben können.

7.4.1 Verlauf der Temperatur

In Abbildung 45 kann man die ständige Erwärmung des Mediums nachvollziehen. Wie zu erwarten ist, steigt die Temperatur stärker an, wenn die Stromdichte und somit der Energieeintrag ins Medium erhöht wird. Der Unterschied der Start- und Endtemperatur bei V19 und V38 liegt in der Umgebungstemperatur begründet. Obwohl beide Versuche mit der gleichen Stromstärke betrieben wurden, ist der Ausgangs- und Endwert der Temperatur nicht derselbe. V19 wurde im Sommer, V38 im Spätherbst durchgeführt. Deshalb hatte das Medium bei V19 eine höhere Starttemperatur und eine wesentlich höhere Endtemperatur. Bei V38 hingegen kühlte die geringere Außentemperatur das Medium im Vorlagenbehälter. Dennoch ist die Steigung der beiden Graphen ungefähr ident, was durch die gleiche Energiezufuhr begründet ist.

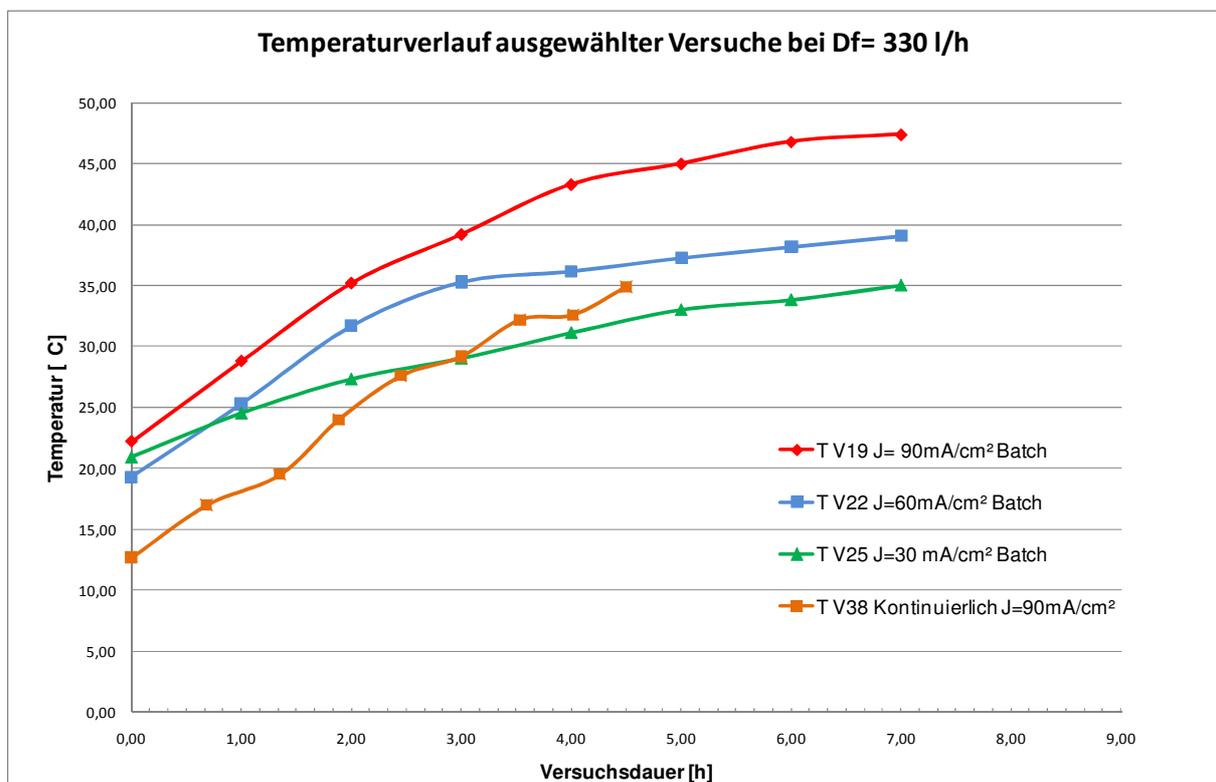


Abbildung 45: Temperaturverlauf

7.4.2 Entwicklung des pH Wertes

Die Entwicklung des pH Wertes ist abhängig von der eingestellten Durchflussmenge und von der eingebrachten elektrischen Leistung. Je geringer der Durchfluss und je höher die Stromstärke ist, desto geringer ist der pH Wert am Ende der Behandlung (siehe Abbildung 46). Aufgrund des Chemismus der Anodischen Oxidation wanderte der pH Wert der zu behandelnden Medien mit Fortdauer des Versuches immer weiter in das saure Milieu.

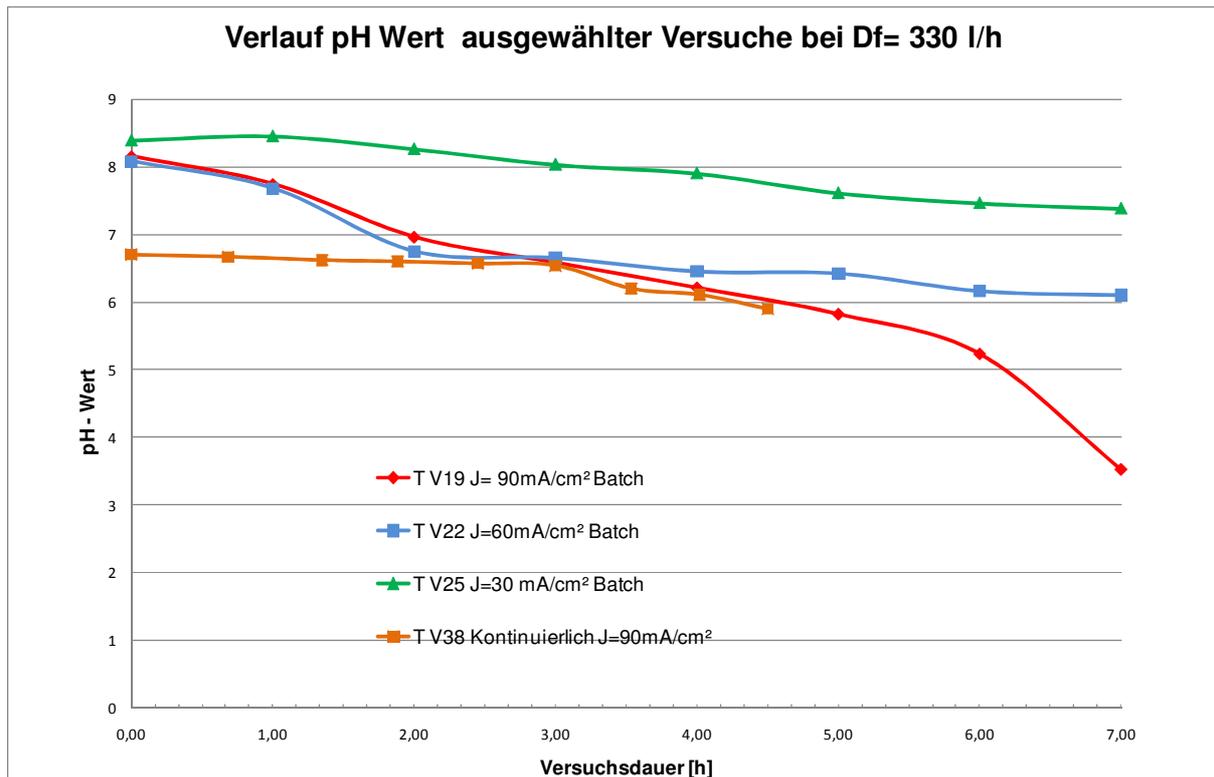


Abbildung 46: Verlauf des pH Wertes

7.4.3 Tendenz der Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit der behandelnden Medien stellt eine Größe dar, auf die die Anodische Oxidation wenig Einfluss ausübt, was deren Verlauf in Abbildung 47 beweist. Sie bleibt während aller Versuche sehr konstant, ist aber in den Ausgangsmedien starken Schwankungen unterworfen, was direkten Einfluss auf die elektrischen Größen, wie Spannung, Stromstärke und verbrauchte elektrische Leistung, hatte (vgl. Kapitel 4.1 und Kapitel 6.1.6).

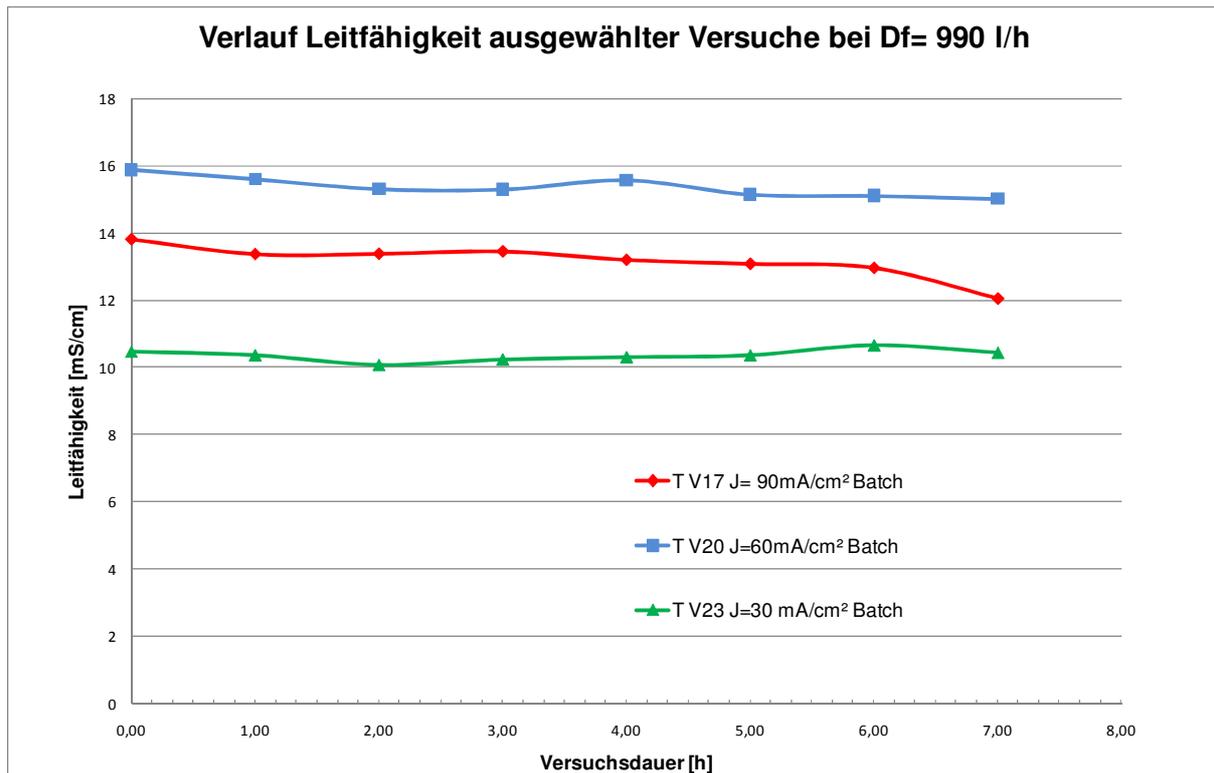


Abbildung 47: Verlauf der Leitfähigkeit

7.4.4 Abbauverhalten der lipophilen Stoffe

Der Abbau der lipophilen Stoffe ist wie andere Parameter von der Stromstärke und vom Durchfluss abhängig. Je höher die Stromstärke und je geringer der Durchfluss, desto besser ist die Abbauleistung. Mit der chemischen Formel aus Kapitel 3.2 kann gezeigt werden wie lipophile Stoffe (tierische und pflanzliche Öle/Fette, sowie Mineralöle und Wachse bzw. nichtionische Tenside) abgebaut werden können. Mit einer höheren Konzentration von OH-Radikalen können mehr dieser Substanzen abgebaut werden. Die Konzentration bzw. Erzeugung dieser OH-Radikale kann mit der Erhöhung der Stromstärke und Erniedrigung des Durchflusses gesteigert werden. Somit stimmen die Graphen in Abbildung 48 mit den Erwartungen an die Abbauergebnisse überein.

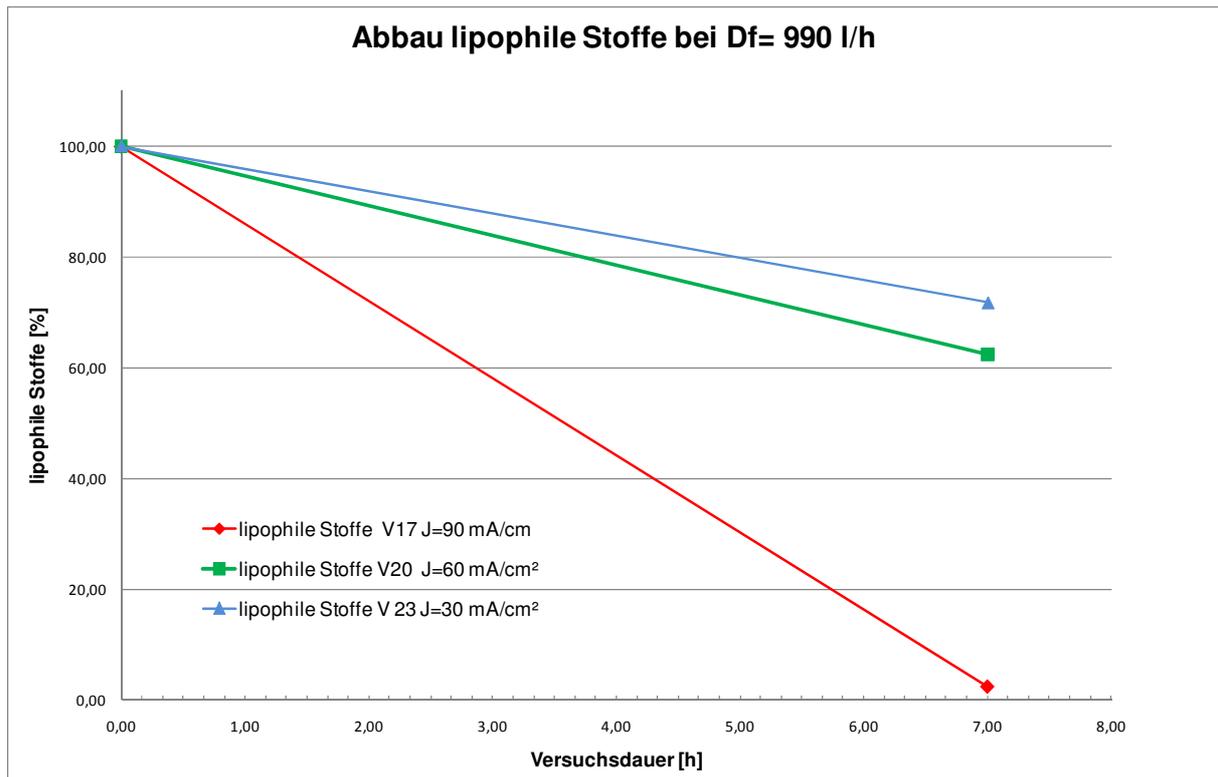


Abbildung 48: Abbau der lipophilen Stoffe

8 Bewertung der Technikumsanlage

Die Technikumsanlage war über einen Zeitraum von ca. 225 h im Einsatz. Nach jedem Versuch wurden die Reaktorräume und wasserführenden Anlagenteile trockengelegt, damit die wasserführenden Anlagenteile beim nächsten Versuch wieder keine Verschmutzungen aufwiesen. Das Problem der Verkalkung der Elektroden konnte jedoch nicht mit einer Sichtkontrolle erkannt werden. Bei den ersten Versuchen mit einer Stromdichte von 90 mA/cm^2 stellte sich im Durchschnitt eine Spannung von ca. 47 V ein. Im Gegensatz zu den letzten, bei denen bereits eine Spannung von knappen 60 V für die Bereitstellung der 90 mA/cm^2 benötigt wurde. Der Anstieg resultiert aus der Verkalkung der Elektroden (vgl. Abbildung 49).



Abbildung 49: Verkalkung der Elektroden

Der abgelagerte Kalk an den Elektroden stellt eine elektrische Isolierung dar und verringert die effektive Elektrodenfläche. Die gleichbleibende Stromdichte kann nicht mehr über die gesamte Elektrodenfläche gleichmäßig verteilt werden und muss nun an den noch vorhandenen, funktionierenden Flächen verdichtet zur nächstgelegenen Elektrode geführt werden. Dadurch entsteht punktuell eine hohe Stromdichte, welche längerfristig zur Zerstörung der Kontaktierungselektrode führt. An den Stellen mit einer großen Stromdichte werden Partikel der Elektrode herausgeschlagen und es entstehen an der Oberfläche kleine „Krater“. Um diesen Effekt vorzubeugen, sollte die Elektrode nach ca. 150 Einsatzstunden mit einer Säure von den Verkalkungen gereinigt werden. In Abbildung 50 ist eine bereits stark angegriffene Kontaktierungselektrode nach deren Entkalkung mit den Beschädigungen an der Oberfläche dargestellt. Die regelmäßige Entkalkung stellte die wichtigste

Wartungstätigkeit dar, da die Elektrode mit einer Säure nicht nur von Kalk sondern auch von anderen organischen Anlagerungen befreit werden konnte.



Abbildung 50: Entkalkte Elektroden

9 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

In diesem Kapitel erfolgt eine wirtschaftliche Betrachtung des eingesetzten Verfahrens. Dabei werden Berechnungen für den CSB Abbau benötigten Energiebedarf von ausgewählten Versuchen angestellt. Die Kosten des Verfahrens werden den Entsorgungskosten gegenübergestellt. Somit kann ein augenscheinlicher Vergleich der unterschiedlichen Herangehensweisen dargestellt werden.

9.1 Betrachtung bisheriger Kosten:

Bis jetzt wurde das anfallende Abwasser der CP Anlage in Form einer Indirekteinleitung an die kommunale Kläranlage übergeben. Als Berechnungsparameter für die Kostenbetrachtung wird dabei der CSB Wert und die Menge an eingeleitetem Abwasser herangezogen und in folgende Formel für die Berechnung des betrieblichen Einheitswertes verwendet.

$$EW_{\text{Betr}} = \frac{25\% \text{ vom Jahresdurchschnitt CSB } \left[\frac{\text{kg}}{\text{d}}\right]}{0,1 \text{ kg CSB pro EW}} + \frac{50\% \text{ vom Jahresdurchschnitt der Abwassermenge } \left[\frac{\text{m}^3}{\text{d}}\right]}{0,150 \text{ m}^3 \text{ pro EW}} \quad (9)$$

Die Berechnungsgrundlage bezieht sich auf Daten aus dem Jahr 2009. Folgende Daten wurden von der Beispielanlage zur Verfügung gestellt:

- Betriebliche Abwassermenge = $59,57 \left[\frac{\text{m}^3}{\text{d}}\right] = 21743 \frac{\text{m}^3}{\text{a}}$
- Betriebliche Abwassermenge CSB = $127,15 \frac{\text{kg}}{\text{d}}$
- $EW_{\text{Betrieblich}} = 517$
- Jahresentsorgungskosten = 51500 €/a

Aus den Angaben wird zunächst der durchschnittliche CSB Gehalt für das Jahr 2009 berechnet:

$$\text{Jahresmittelwert CSB } \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right] = \frac{\text{Betriebliche Abwassermenge CSB } \left[\frac{\text{kg}}{\text{d}}\right]}{\text{Betriebliche Abwassermenge } \left[\frac{\text{m}^3}{\text{d}}\right]} = \frac{127,15 \left[\frac{\text{kg}}{\text{d}}\right]}{59,57 \left[\frac{\text{m}^3}{\text{d}}\right]} = 2,13 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad (10)$$

Daraus gibt sich ein durchschnittlicher CSB Gehalt der unbehandelt eingeleiteten Prozessabwässer von 2134 mg/l für das Jahr 2009. Aus den Jahresbetriebskosten ergeben sich Kosten für die Einleitung für einen m³ Prozessabwasser von 2,37 €.

$$\text{Kosten } \left[\frac{\text{€}}{\text{m}^3}\right] = \frac{51500 \frac{\text{€}}{\text{a}}}{21743 \frac{\text{m}^3}{\text{a}}} = 2,37 \frac{\text{€}}{\text{m}^3} = 0,00237 \text{ €/l} \quad (11)$$

9.2 Berechnungsgrundlagen und sonstige relevante Parameter

- *Tatsächlicher CSB Abbau*

Um den tatsächlichen CSB Abbau zu erhalten, wird der CSB Gehalt vor der Behandlung abzüglich des CSB Gehalt nach der Behandlung mit der behandelten Abwassermenge multipliziert.

$$\text{Tatsächlicher CSB Abbau [mg]} = (CSB_{\text{Anfang}} \left[\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right] - CSB_{\text{Ende}} \left[\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right]) * BM [l] \quad (12)$$

- *Theoretischer CSB Abbau*

Unter Berücksichtigung der eingesetzten Anzahl von Diamantelektroden wird als Basis für die Berechnung laut Literatur ein CSB Abbau von 300 mg pro eingesetzter Amperestunde herangezogen.

$$\text{Theoretischer CSB Abbau [mg]} = 300 \left[\frac{\text{mg}}{\text{A*h}} \right] * I [A] * t [h] * \text{Anzahl DE} \quad (13)$$

- *Wirkungsgrad*

Für die Berechnung des Wirkungsgrades wird der tatsächliche CSB Abbau des jeweiligen Versuches im Verhältnis zum theoretischen CSB Abbau gesetzt. Der Wirkungsgrad wird in Prozent angegeben.

$$\eta = \frac{\text{Tatsächlicher CSB Abbau [mg]}}{\text{Theoretischer CSB Abbau [mg]}} * 100 \quad (14)$$

- *Energiebedarf*

Für die Berechnung des gesamten eingesetzten elektrischen Energiebedarfs E_{el} der Anlage werden folgende Komponenten berücksichtigt.

- $E_{R1} - E_{R3}$ Summe Energieverbrauch Reaktor 1 – Reaktor 3
- E_{UE} Energieverbrauch Umpoleinheit
- $E_{P1} - E_{P4}$ Summe Energieverbrauch Pumpe 1 – Pumpe 4

Für die Berechnung ergeben sich folgende Formeln:

$$E_{el} [kWh] = E_{R1} [kWh] + E_{R2} [kWh] + E_{R3} [kWh] + E_{UE} [kWh] + E_{P1} [kWh] + E_{P2} [kWh] + E_{P3} [kWh] + E_{P4} [kWh] \quad (15)$$

$$E_{el} [kWh] = \left(\left(\frac{U_{R1} [V] * I_{R1} [A] + U_{R2} [V] * I_{R2} [A] + U_{R3} [V] * I_{R3} [V]}{1000} \right) + P_{UE} [kW] + P_3 [kW] \right) * t [h] + E_{P1} [kWh] + E_{P2} [kWh] + E_{P4} [kWh] \quad (16)$$

9.3 Kosten durch die Behandlung der Prozessabwässer mit der Anodischen Oxidation

Die Kosten welche für die Behandlung der Prozessabwässer mittels der Diamantelektroden entstehen, unterteilen sich in Anschaffungskosten der Anlage, den laufenden Betriebskosten (Energiekosten, Wartung, etc.) sowie Einleitekosten.

$$\text{Jährliche Betriebskosten} = AK (AfA) + EK + W + AB + EKPA \quad (17)$$

- AK Anschaffungskosten Anlageteile
 - AfA Abschreibung für Abnutzung
 - EK Energiekosten
 - W Wartung
 - AB Anlagenbetreuung
 - EKPA Restentsorgungskosten Prozessabwässer
- *Anschaffungskosten Anlagenteile (AK)*

Für die Abschreibung der Abnutzung der Anlage und den einzelnen Anlageteile wird eine Abschreibungsdauer von 5 Jahren festgelegt. In Tabelle 11 werden die einzelnen Anlageteile mit den dazugehörigen Kosten aufgelistet. Es ist zu erwähnen, dass bei den durchgeführten Abbauversuchen 200 l Prozessabwässer behandelt worden sind.

Tabelle 11: Kalkulierte Kosten der Anlage

Kosten der einzelnen Anlagenteile				
Anlagenteile	Kosten/Stück [€]	Stückzahl	Gesamtkosten [€]	Quelle
Diamantelektrode	6.670	3	20.001	pro aqua
Pumpen	500	3	1.500	Internet Shop
Netzgerät	1.900	3	5.700	Online Anbieter
Umpoleinheit	150	3	450	HTL Kapfenberg
Vorlagenbehälter	427	1	427	Fa. Asecos
Absetzbecken	427	1	427	Fa. Asecos
Kleinteile	700	1	700	Hornbach
Summe			29.205	

Die gesamten Anschaffungskosten der Pilotanlage belaufen sich auf Euro 29.205,00. Unter Berücksichtigung der maximalen gewünschten Amortisationszeit von 5 Jahren ergeben sich Kosten für die Anlage von 5.841,00 € pro Jahr. Dieser Wert entspricht der jährlichen anfallenden AfA.

- *Wartung/Anlagebetreuung*

Anfallende jährliche Kosten für die Betreuung und Wartung der Anlage werden mit 3% der durch den Bau der Anlage entstehenden Investitionskosten kalkuliert.

- *Energiekosten*

Die durch den Betrieb der Anlage anfallenden Energiekosten errechnen sich aus einer angenommenen Industriekilowattstunde von 0,07 €/kWh und dem für den CSB-Abbau nötigen Energiebedarf der Technikumsanlage.

- *Entsorgungskosten Prozessabwässer*

Für die Berechnung der Entsorgungskosten wird der betriebliche Einheitswert herangezogen und mit dem CSB Wert nach der Behandlung mittels Anodischer Oxidation mit folgender Formel berechnet:

$$EW_{\text{Betr}} = \frac{25\% \text{ vom Jahresdurchschnitt CSB } \left[\frac{\text{kg}}{\text{d}}\right]}{0,1 \text{ kg CSB (NB) pro EW}} + \frac{50\% \text{ vom Jahresdurchschnitt der Abwassermenge } \left[\frac{\text{m}^3}{\text{d}}\right]}{0,150 \text{ m}^3 \text{ pro EW}} \quad (18)$$

Ausgehend von den Jahresentsorgungskosten im Jahre 2009 von 51.500,00 € und einem betrieblichen Einheitswert von 517 ergeben sich Kosten umgerechnet auf 1 EW von 99,61 €.

9.3.1 Fallbeispiel 1: Kreislaufbetrieb

- *Angaben*

Versuch Technikumsanlage V19, Batch Betrieb, 3 Reaktoren (ausgestattet mit je vier Diamantelektroden) in Serie, Medium nach der biologischen Stufe, Dauer 7 Stunden, Vorlage sind 200 l Flüssigkeit, Durchfluss = 330 l/h, Stromdichte = 90 mA/cm²; Abschreibungszeit = 5 Jahre, gesucht ist eine wirtschaftliche Betrachtung der Anlage unter Realbedingungen.

$$\text{Jährliche Betriebskosten} = AK (AfA) + EK + W + AB + EKPA \quad (19)$$

- *Anschaffungskosten*

Aus den Kosten, welche in Tabelle 11 aufgelistet sind, ergeben sich die gesamten Anschaffungskosten von Euro 29.205. Unter Berücksichtigung von einer Abschreibungsdauer von 5 Jahren ergeben sich Euro 5.841 Anlagenkostenkosten pro Jahr. Die jährliche AFA pro behandelten Liter betragen 0,0233 €/l wie in Tabelle 12 angeführt.

Tabelle 12: Kostenaufstellung laut Angaben aus Fallbeispiel 1

Investitionskosten		
Position	Einheit	Wert
Anschaffungskosten der Anlage	[€]	29.205
Abschreibungsdauer	[a]	5
Anlagekosten pro Jahr	[€/a]	5.841
Betriebsstunden pro Jahr	[h/a]	8760
Kosten	[€/h]	0,67
Versuchsdauer	[h]	7
Kosten AFA für 200 l	[€]	4,67
Kosten AFA für 1 l	[€/l]	0,0233

- *Energiekosten*

Die anfallenden Energiekosten errechnen sich aus einem Strompreis von 0,07 €/kWh und den berechneten Energiebedarf von 12,986 kWh. Somit betragen die Kosten für 7 Stunden Behandlung von 200 l Prozessabwasser Euro 0,91. Für die Behandlung von einem Liter Abwasser ergeben sich somit Energiekosten von Euro 0,0045 (siehe Tabelle 13).

Tabelle 13: Energiekosten des Fallbeispiels 1

Energiekosten des Versuches mit der Dauer von sieben Stunden		
Anlagenteile	Energie [kWh]	Kosten [€]
Energieverbrauch Zelle 1	3,752	0,263
Energieverbrauch Zelle 2	3,808	0,266
Energieverbrauch Zelle 3	3,906	0,273
Energieverbrauch Umpoleinheit	0,35	0,024
Energieverbrauch Pumpe 1	0,05	0,004
Energieverbrauch Pumpe 2	0,02	0,001
Energieverbrauch Pumpe 3	1,05	0,074
Energieverbrauch Pumpe 4	0,05	0,004
Summe gerundet	12,986	0,909

- *Wartung/Anlagenbetreuung*

3% der jährlichen Investitionskosten von 5841 € entsprechen 175,23.-€/Jahr und 0,0007 € pro Liter

- *Entsorgungskosten Prozessabwässer*

Sie stellen die Kosten dar, die entstehen wenn das behandelte Abwasser entsorgt wird.

- CSB_{Anfang} vor Behandlung: 996 mg/l
- CSB_{Ende} nach Behandlung: 636 mg/l

$$\text{Abbaurrate CSB} = \frac{CSB_{\text{Anfang}} - CSB_{\text{Ende}}}{CSB_{\text{Anfang}}} * 100 = 36,13 \% \quad (20)$$

Aus den Entsorgungskosten 2009 von 0,00237 €/l ergeben sich mit einer Abbaurrate von 36,13 % aus Versuch 19 Ersparnisse bei der Abwasserentsorgung der Prozessabwässer von 0,00086 €/l. Die restlichen Entsorgungskosten belaufen sich dabei auf 0,00151 €/l, wie in Tabelle 14 berechnet ist.

Tabelle 14: Kosten der Entsorgung des Restwertes CSB; Fallbeispiel 1

Kostenaufstellung der Behandlung		
Position	Einheit	Wert
CSB vor Behandlung	[mg/l]	996
CSB nach Behandlung	[mg/l]	636
Abbaurrate	[%]	36,14
Tatsächliche Entsorgungskosten Indirekteinleitung	€/l	0,00237
Ersparnis durch Behandlung bei einer Abbaurrate von 36,14 %	€/l	0,00086
Restliche Entsorgungskosten	€/l	0,00151

- *Gesamte Behandlungskosten*

Die Behandlungskosten für einen Liter Prozessabwasser belaufen sich wie folgt auf:

$$\begin{aligned} \text{Behandlungskosten Prozessabwässer} \left[\frac{\text{€}}{\text{l}} \right] &= AK (AfA) + W + AB + EK + EKPA = \\ &= 0,0233 + 0,0007 + 0,0045 + 0,00151 = 0,0300 \left[\frac{\text{€}}{\text{l}} \right] \end{aligned} \quad (21)$$

Mit einer Behandlung der derzeitigen Pilotanlage würden die Entsorgungskosten pro Liter Prozessabwasser ca. 0,03 € betragen. Zieht man einen Vergleich mit den bisherigen Entsorgungskosten aus dem Jahr 2009 von 0,00237 €/l, so ergeben sich durch die Behandlung mittels Anodischer Oxidation ungefähr die 12,6-fachen Kosten.

9.3.2 Fallbeispiel 2: kontinuierlicher Betrieb

Angaben: Versuch Technikumsanlage V37, Kontinuierlicher Betrieb, 3 Reaktoren (ausgestattet mit je vier Diamantelektroden) in Serie, Medium nach der biologischen Stufe, Abschreibungsdauer = 8 Jahre, Dauer 6 Durchgänge mit einer Betriebszeit von 3,58 h, Vorlage 200 l, Berechnung des Energieverbrauchs einmal mit geringerer Leitfähigkeit (7,38 ms/cm) nach 213 Betriebsstunden und einmal mit einer höheren Leitfähigkeit (12,92 ms/cm) nach 120 Betriebsstunden, um eine etwaige Verkalkung mit den daraus resultierenden Kosten zu simulieren und zu berechnen. Durchfluss= 330 l/h, Stromdichte = 90 mA/cm²

$$\text{Jährliche Betriebskosten} = AK (AFA) + EK + W + AB + EKPA \quad (22)$$

- *Anschaffungskosten*

Die Anschaffungskosten belaufen sich auf dasselbe Ergebnis wie im Fallbeispiel 1. Sie betragen 29.205. Unter Berücksichtigung von einer Abschreibungszeitzeit von 8 Jahren ergeben sich 3,650,63 € Anlagenkosten pro Jahr. Die jährliche AFA pro behandelten Liter beträgt 0,0146 €/l. Diese Berechnung wurde in Tabelle 15 durchgeführt.

Tabelle 15: Kostenaufstellung laut Angaben aus Fallbeispiel 2

Investitionskosten		
Position	Einheit	Wert
Anschaffungskosten der Anlage	[€]	29.205
Abschreibungsdauer	[a]	8
Anlagekosten pro Jahr	[€/a]	3.651
Betriebsstunden pro Jahr	[h/a]	8760
Kosten	[€/h]	0,42
Versuchsdauer	[h]	7
Kosten AFA für 200 l	[€]	2,92
Kosten AFA für 1 l	[€/l]	0,0146

- *Energiekosten Fall A*

Als Annahme wird getroffen: geringere Leitfähigkeit bei einem Einsatz nach 213 Betriebsstunden. Das soll eine schwerere Verkalkung simulieren, wie in Tabelle 16 aufgelistet wird.

Tabelle 16: Energiekosten des Fallbeispiels 2 Fall A

Energiekosten des Versuches mit der Dauer von 3,58 Stunden		
Anlagenteile	Energie [kWh]	Kosten [€]
Energieverbrauch Zelle 1	2,882	0,201
Energieverbrauch Zelle 2	2,710	0,190
Energieverbrauch Zelle 3	2,840	0,199
Energieverbrauch Umpoleinheit	0,179	0,013
Energieverbrauch Pumpe 1	0,050	0,004
Energieverbrauch Pumpe 2	0,020	0,001
Energieverbrauch Pumpe 3	0,537	0,036
Energieverbrauch Pumpe 4	0,050	0,004
Summe gerundet	9,266	0,649

- *Energiekosten Fall B*

Bei diesem Beispiel soll eine Behandlung mit einer leichteren Verkalkung, einer etwas höheren Leitfähigkeit und eine Elektrode nach 120 Betriebsstunden angenommen werden. Die Energiekosten des Falles B sind in Tabelle 17 aufgeschlüsselt.

Tabelle 17: Energiekosten des Fallbeispiels 2 Fall B

Energiekosten des Versuches mit der Dauer von 3,58 Stunden		
Anlagenteile	Energie [kWh]	Kosten [€]
Energieverbrauch Zelle 1	1,917	0,134
Energieverbrauch Zelle 2	1,947	0,136
Energieverbrauch Zelle 3	1,999	0,140
Energieverbrauch Umpoleinheit	0,179	0,013
Energieverbrauch Pumpe 1	0,050	0,004
Energieverbrauch Pumpe 2	0,020	0,001
Energieverbrauch Pumpe 3	0,537	0,038
Energieverbrauch Pumpe 4	0,050	0,004
Summe gerundet	6,699	0,469

Die anfallenden Energiekosten errechnen sich aus einem Strompreis von 0,07 €/kWh und dem berechneten Energiebedarf von 9,27 kWh mit geringerer Leitfähigkeit und 6,21 kWh bei besserer Leitfähigkeit. Somit betragen die ungefähren Kosten für 6 Behandlungsschritte bei einer Behandlungsdauer von 3,58 Stunden von 200 l Prozessabwasser 0,65 € im Fall A und im Fall B 0,47 €. Die Behandlungskosten für einen Liter belaufen sich auf 0,0032 €/l (Fall A) und 0,0024 €/l (Fall B).

- *Wartung/Anlagenbetreuung*

3% der jährlichen Investitionskosten von Euro 5841 entsprechen 109,5 €/Jahr und 0,0004 € pro Liter behandeltem Abwasser.

- *Entsorgungskosten Prozessabwässer*

Im Versuch V 37 mit der Technikumsanlage haben wir einen Ausgangswert CSB von 1179 mg/l und einen CSB Wert nach Behandlung von 965 mg/l.

$$\text{Abbaurrate CSB} = \frac{\text{CSB Anfang} - \text{CSB Ende}}{\text{CSB Anfang}} * 100 = 18,13 \% \quad (30)$$

Aus den Einleitkosten 2009 von 0,00237 €/l ergeben sich mit einer Abbaurrate von 18,13 % Ersparnisse bei der Abwasserentsorgung der Prozessabwässer von 0,00043 €/l. Die restlichen Entsorgungskosten belaufen sich auf 0,00194 €/l. (vgl. Tabelle 18)

Tabelle 18: Kosten der Entsorgung des Restwertes CSB; Fallbeispiel 2

Kostenaufstellung		
Position	Einheit	Wert
CSB vor Behandlung	[mg/l]	1179
CSB nach Behandlung	[mg/l]	965
Abbaurrate	[%]	18,15
Tatsächliche Entsorgungskosten Indirekteinleitung	€/l	0,00237
Ersparnis durch Behandlung bei einer Abbaurrate von 18,13 %	€/l	0,00043
Restliche Entsorgungskosten	€/l	0,00194

- *Gesamte Behandlungskosten*

Die Behandlungskosten für einen Liter Prozessabwasser belaufen sich in Fall A bzw. Fall B wie folgt:

$$\begin{aligned} \text{Behandlungskosten Prozessabwässer Fall A} \left[\frac{\text{€}}{\text{l}} \right] &= AK(AfA) + W, AB + EK FallA + EKPA = \\ &= 0,00146 + 0,0004 + 0,0032 + 0,00194 = 0,02 \left[\frac{\text{€}}{\text{l}} \right] \end{aligned} \quad (31)$$

$$\begin{aligned} \text{Behandlungskosten Prozessabwässer Fall B} \left[\frac{\text{€}}{\text{l}} \right] &= AK(AfA) + W, AB + EK FallB + EKPA = \\ &= 0,00146 + 0,0004 + 0,0024 + 0,00194 = 0,0193 \left[\frac{\text{€}}{\text{l}} \right] \end{aligned} \quad (32)$$

Mit einer Behandlung durch die derzeitig installierte Anlage würden die Entsorgungskosten pro Liter Prozessabwasser im Fall A 0,02 €/l und im Fall B 0,019 €/l betragen. Zieht man einen Vergleich mit den bisherigen Entsorgungskosten aus dem Jahr 2009 von 0,00237 €/l, so ergeben sich durch die Behandlung mittels Anodischer Oxidation mit verkalkten Reaktoren und einer geringeren Leitfähigkeit die rund 8,5-fachen Kosten und bei Fall B mit höherer Leitfähigkeit und einer geringeren Verkalkung der Elektroden die rund 8-fachen Kosten.

10 Zusammenfassung

In diesem Kapitel soll das Projekt „Entwicklung einer Technikumsanlage zur Emulsionsbehandlung“ in einer komprimierten Form zusammengefasst, und die wichtigsten Punkte erläutert werden.

10.1 Projektphasen

Das Projekt gliederte sich in zwei Phasen. Die erste Projektphase befasste sich ausschließlich mit der Vorbereitung und der Durchführung der Laborversuche, da das Verfahren der Anodischen Oxidation in kleinem Maßstab auf die Eignung getestet werden sollte. Es wurden reale Medien verwendet, welche im Batch Betrieb und im kontinuierlichen Betrieb behandelt wurden. Durch die Auswertung der Versuche konnten diesen Betriebsarten bestimmten Medien zugeordnet werden. Der Batch Betrieb ist für Medien geeignet, die eine stärkere Verschmutzung aufweisen, da das Medium im Kreis geführt und bis zu gewünschten Abbauerfolg weiterbehandelt werden kann. Diese Versuchsreihen wurden herangezogen um entsprechende Aussagen über den Abbauerfolg abzuleiten. Bei den Versuchsreihen konnte der Abbauerfolg in Abhängigkeit der Stromdichte und des Durchflusses bei konstanter Elektrodenfläche nachgewiesen werden.

Die zweite Projektphase hatte den Aufbau und den Betrieb einer Technikumsanlage zum Ziel. Sie war ungefähr 225 Stunden im Einsatz und wurde während ihrer Einsatzzeit durch weitere Geräte erweitert, um den Automatisierungsgrad und die Betriebsstabilität zu erhöhen. So wurde die Anlage mit einer automatischen Umpoleinheit ausgestattet, die eine Belagsbildung durch Kalk an den Elektroden verhindern soll. Danach wurde die relaisgesteuerte Umpoleinheit durch eine SPS gesteuerte Einheit ersetzt. Mit einem Touchscreen konnten die Probenentnahmeintervalle gesteuert werden und durch eine Verbindung zu einer Überwachungseinheit konnten alle Versuchsdaten betreffend Strom und Spannung simultan aufgezeichnet werden. Die Behandlung der Medien wurde möglichst realitätsnah, in Sommer- und in Wintermonaten, mit Variationen der Stromdichte und Durchflussrate und mit Einsatz von Katalysatoren und statischen Mischern durchgeführt.

10.2 Einflussfaktoren auf den Behandlungserfolg

Mit den Ergebnissen aus den Versuchsreihen konnten mehrere Faktoren, die in Abbildung 51 genannt sind, identifiziert werden, die Einfluss auf den Behandlungserfolg ausgeübt hatten. Nachfolgend sollen sie aufgeschlüsselt und erläutert werden.

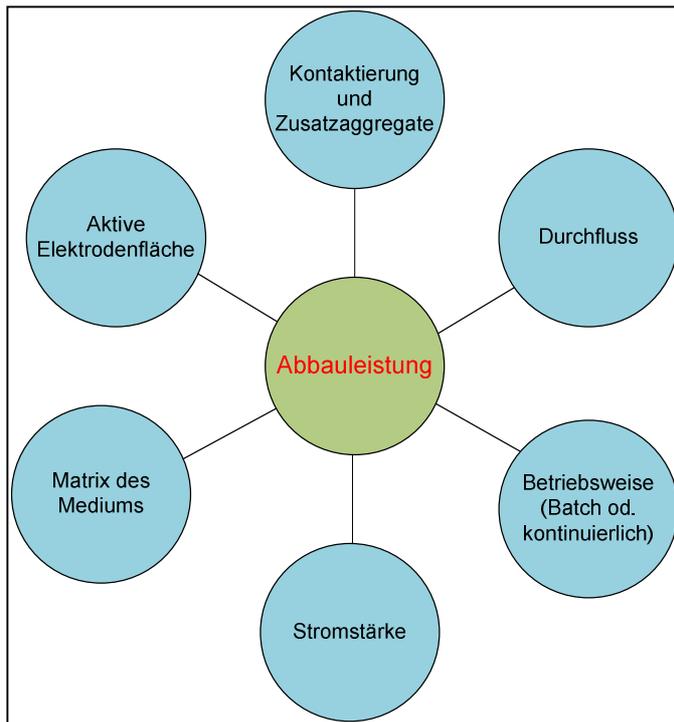


Abbildung 51: Mögliche Einflussfaktoren auf den Behandlungserfolg

- Stromdichte

Im Gegensatz zu der aktiven Elektrodenfläche konnte die Stromstärke während des Betriebes geregelt werden. Die Versuche zeigten, dass bei erhöhter Stromstärke eine bessere Abbauleistung erzielt werden konnte. Dennoch sollte sie so gering als möglich eingestellt werden, da der Energieverbrauch der Anlage den größten Kostenfaktor darstellte, und es bei hohen Stromdichten zu einem Anstieg des AOX Wertes kommen kann.

- Aktive Elektrodenfläche

Für die erzielbare Abbauleistung war die aktive Elektrodenfläche von großer Bedeutung. Je größer diese Fläche ist, desto besserer Kontakt gibt es zwischen Elektrode und Medium, was die in Situ Bildung von Oxidationsmittel erhöhte.

- Medium

Es wurden, je nachdem welche Matrix vorlag, bei der Anodischen Oxidation unterschiedliche Oxidationsmittel gebildet. (Peroxide, Persulfate, Ozon und OH Radikale). Das Vorliegen einer hohen organischen Belastung hatte einen negativen Einfluss auf den Abbau des CSB Wertes, da chemisch leichter abbaubare Substanzen bevorzugt mit den Oxidationsmittel reagierten. Eine vorgeschaltete Filtration wäre daher sinnvoll, auch um einen abrasiven Verschleiß mit einhergehender Zerstörung der Elektroden entgegenzuwirken.

- Betriebsart

Ein kontinuierlicher Betrieb ist sinnvoll, wenn eine einmalige Behandlung des Mediums die Zielabbaurate erreichen kann. Weiters kann diese Betriebsart eingesetzt werden, wenn das Medium in einer großen Menge anfällt, bei der es nicht möglich ist diese Menge zwischenzulagern.

Der Batch Betrieb hat seine Einsatzgebiete bei Medien mit einem höheren Verschmutzungsgrad, bei dem es mit einer einmaligen Behandlung nicht zur ausreichenden Reinigung führt. Ein weiteres Einsatzgebiet wäre ein Abfallstrom, der nicht kontinuierlich in geringeren Mengen anfällt. Diese Medien könnten in einem Behälter gesammelt und dort nach Bedarf behandelt werden.

- Durchflussrate

Wenn bei den Versuchen die Durchflussrate erhöht wurde, sank die Abbaurate. Dieses Verhalten liegt in der Verringerung der Kontaktzeit zwischen Medium und Elektrode begründet.

- Kontaktierung und Zusatzaggregate

In den Laborversuchsreihen und in den Technikumsversuchsreihen wurden unterschiedliche Zusatzaggregate zur Verbesserung der Kontaktierung von Oxidationsmittel und Medium untersucht. Bei der Verwendung eines Katalysators konnte keine Verbesserung festgestellt werden. Durch den Einsatz eines einfachen statischen Mischers konnte die Abbauleistung hingegen gesteigert werden.

10.3 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Die Testergebnisse haben gezeigt, dass es möglich ist, mit der Anodischen Oxidation den CSB Wert eines Mediums aus dem Ablauf einer CP Behandlungsanlage zu reduzieren. Der Abbauerfolg hängt stark von der ins Abwasser eingebrachten Energie ab. Durch die Wirtschaftlichkeitsberechnung konnten die Kosten einer Behandlung ermittelt werden. Den höchsten Kostenfaktor stellt die verbrauchte elektrische Energie dar. Wenn eine Anlage mit der Anodischen Oxidation errichtet werden würde, könnte diese Anlage zwar den CSB Wert des Abwassers vermindern, jedoch würde sie unwirtschaftlich arbeiten, da die Behandlungskosten um das ca. Zehnfache steigen würden. Des Weiteren müssen nach einer etwaigen Behandlung des Mediums mit der Anodischen Oxidation die gesetzlichen Grenzwerte der Einleitparameter, wie der pH Wert oder die Einleittemperatur, genau überwacht werden und gegebenenfalls an diese Einleitvorschriften angepasst werden, was einen erhöhten personellen und finanziellen Aufwand im laufenden Betrieb darstellen würde.

11 Verzeichnisse

11.1 Literaturverzeichnis

- [1] Europäische Union, "Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik," vol. Amtsblatt: Nr. L327 vom 22/12/2000.
- [2] KODEX des österreichischen Rechts. Umweltrecht 28. Auflage Stand 1.1.2007, "8. Wasserrechtsgesetz BGBl 1959/215. Dritter Abschnitt von der nachhaltigen Bewirtschaftung, insbesondere vom Schutz und der Reinhaltung der Gewässer (BGBl I 2003/82)".
- [3] Umwelt und Wasserwirtschaft Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, "Bundes-Abfallwirtschaftsplan 2011,".
- [4] Menapace Hannes, "Bridge Förderansuchen zum Projekt "Alternatives Behandlungsverfahren für den Abbau von Öl-Wasser-Gemischen/Emulsionen," Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik, Montanuniversität Leoben, Leoben, 2008.
- [5] Wagner Martina, "Chemisch-physikalische Behandlungsanlagen Stand der Technik bei der Behandlung gefährlicher flüssiger Abfälle," Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik, Leoben, Masterarbeit 2010.
- [6] Umwelt und Wasserwirtschaft Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft. Bundesabfallwirtschaftsplan - BAWP - Bundesabfallwirtschaftsplan. [Online]. www.bundesabfallwirtschaftsplan.at; (2006) Zugriff Dezember 2010
- [7] ÖNORM S 2110, "Untersuchung von Abfällen für die chemisch-physikalische oder thermische Behandlung," 2001.
- [8] Wagner Martina, Menapace Hannes, Frate Roman, "Stand der Technik bei der chemisch-physikalischen Behandlung von flüssigen Abfällen," Das Land Steiermark; Fachabteilung 19D Abfall- und Stoffflusswirtschaft, Leoben, Studie 2010.
- [9] Kraft Alexander, Manuela Stadelmann, et.al, "Anodic oxidation with doped diamond electrodes: a new advanced oxidation process," *Journal of Hazardous Materials*, 2003.
- [10] Menapace Hannes, Weiß Stefan, Fellerer Markus, Treschnitzer Martin, Hartl Manuel, Künstle Selina, "Behandlungsverfahren für Arzneimittel und Industriechemikalien in Abwässern," Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik, Leoben, 2009.

- [11] Tröster I, Schäfer L, Fyda M, Mathee T, "Electrochemical advanced oxidation process for water treatment using DiaChem electrodes," Fraunhofer Institut für Schicht- und Oberflächentechnik, Braunschweig, 2002.
- [12] pro aqua Diamantelektroden. [Online]. http://www.proaqua.cc/pdf/pro_aqua_Allgemeine_Technologiebeschreibung.pdf; Zugriff Jänner 2011
- [13] Wiechoczek Dagmar. Prof. Blumes Bildungsserver für Chemie. [Online]. <http://www.chemieunterricht.de/dc2/ozon/o3-abbau.htm>; (2002) Zugriff Mai 2011
- [14] UMEX GmbH. [Online]. <http://www.umex-gmbh.de/photooxidation.html>; Zugriff Mai 2011
- [15] Soja Gerhard, "technischer Leitfaden; in-situ-Anwendung chemischer Oxidationsmittel und Oxidationsverfahren," Abteilung Umweltforschung, ARC Seibersorf research GmbH, 2444-Seibersdorf; Österreich, April 2006.
- [16] Kraft Alexander, "Dotierte Diamantelektroden- neue Trends und Entwicklungen," Galvanotechnik, November 2008.
- [17] Menapace Hannes, Weiß Stefan, Fellerer Markus, Treschnitzer Martin, Adam Josef, "Usability of boron doped diamond electrodes in the field of waste water treatment on tap water disinfection," Leoben, 2008.
- [18] Poldlehner Matthias, "Abwasserbehandlung durch Einsatz der anodischen Oxidation," Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik, Leoben, Bachelorarbeit 2009.
- [19] Condias konduktive diamond products. [Online]. http://condias.de/cms/front_content.php?idcat=4; (2007) Zugriff Dezember 2010
- [20] Adamant Technologies SA. [Online]. <http://www.adamantec.com/>; Zugriff Dezember 2010
- [21] DiaCCon GmbH. DiaCCon.de. [Online]. http://www.diaccon.de/german/index_ger.htm; (2002) Zugriff Jänner 2011
- [22] Element Six. Element Six. [Online]. <http://www.e6.com/en/>, (2008) Zugriff Jänner 2011
- [23] Adam Josef, "Zwischenbericht und Zwischenabrechnung; Alternative Behandlungsverfahren für den Abbau von Öl-Wasser-Gemischen/Emulsionen," Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik; Montanuniversität Leoben, Leoben, 2010.

- [24] Amt der steiermärkischen Landesregierung, Bescheid, 1999.
- [25] Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN DEutsches Institut für Normung e.V., Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H); Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfes (CSB) im Bereich über 15 mg/l (H41), 1980, DIN 38409.
- [26] Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN DEutsches Institut für Normung e.V., Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen; Bestimmung des Biochemischen Sauerstoffbedarfes nach n Tagen (CSBn), 1998, DIN EN 1899-1.
- [27] European Comission, "Integrated Pollution Prevention and Control - Reference Document on Best Available Techniques in Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Managemenst Systems in the Chemical Sector," Europea Comission, Februar 2003.
- [28] Europäisches Komitee für Normung, Anleitung zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffes (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffes (DOC), 1997, deutsche Fassung.
- [29] Deutsches Institut für Normung, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) -Teil 56: Gravimetrische Bestimmung von schwerflüchtigen lipophilen Stoffen nach Lösemittelextraktion , DIN 38409-56.
- [30] Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H); Bestimmung des Volumenanteils der absetzbaren Stoffe im Wasser und Abwasser (H9), 1980, DIN 38409.
- [31] Staber, Wolfgang; pro aqua Diamantelektroden Produktions GmbH, Niklasdorf, firmeninterne Kalkulation 2011.
- [32] Lenntech Wasseraufbereitung & Luftreinigung Holding B.V. Water Treatment Solutions Lenntech. [Online]. <http://www.lenntech.de/systeme/ozon/mischen/ozon-mischen.htm>; (2009) Zugriff März 2011
- [33] Begert Axel, Dreier Patrizia, Leiler Walter, Mostbauer Peter, Reiter Barbara, Helmut Wöginger, Umweltbundesamt.at. [Online]. <http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/R138z.pdf>; (1997) Zugriff Dezember 2010

11.2 Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
€	Euro
€/a	Euro pro Jahr
€/l	Euro pro Liter
%	Prozent
§	Paragraph
η	Wirkungsgrad
A	Ampere
a	Jahr
AB	Anlagenbetreuung
AFA	Abschreibung für Abnutzung
AK	Anschaffungskosten
AOP	Advanced Oxidation Prozess
AOX	adsorbierbare organisch gebundene Halogene
B	Batch Betrieb
BM	behandelte Menge
BSB	biologischer Sauerstoffbedarf
bzw.	beziehungsweise
ca.	zirka
Cl ₂	Chlor
ClO ₂	Chlordioxid
cm	Zentimeter
cm ²	Quadratzenimeter
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf

COD	Chemical Oxygen Demand
CP Anlage	chemisch-physikalische Behandlungsanlage
CPA Anlage	CP Anlage mit einem anorganischen Strang
CPO Anlage	CP Anlage mit einem organischen Strang
CVD	Chemical Vapour Deposition
DB	Reaktoranzahl
Df	Durchfluss
DOC	Dissolved Organic Carbon
E	Elektrode
E_{EL}	Energiebedarf
EK	Energiekosten
EKPA	Restentsorgungskosten Prozessabwasser
E_P	Energieverbrauch Pumpe
E_R	Energieverbrauch Reaktor
E_U	Energieverbrauch Umpoleinheit
EW	Einwohnergleichwert
$EW_{betr.}$	Einheitswert betrieblich
F_2	Fluor
g	Gramm
h	Stunde
hy	ultraviolettes Licht
H_2O_2	Wasserstoffperoxid
HClO	Hypochlorsäure
HF	Hot Filament
HTHP	High Temperature, High Pressure

I_R	Reaktorstrom
J	Stromdichte
KW	Kohlenwasserstoffe
kW	Kilowatt
l	Liter
l/h	Liter pro Stunde
m^2	Quadratmeter
m^3	Kubikmeter
m^3/a	Kubikmeter pro Jahr
m^3/d	Kubikmeter pro Tag
mA	Milliampere
mA/cm^2	Milliampere pro Quadratzentimeter
max.	maximal
ml	Milliliter
mm	Millimeter
mm^2	Quadratmillimeter
mmol	Millimol
MO	Mischoxid
mS/cm	Millisiemens pro Zentimeter
N	Stickstoff
NABIO	nach der biologischen Stufe
NaCl	Natriumchlorid
O*	Sauerstoffatom
O ₂	atomarer Sauerstoff
O ₃	Ozon

OH*	Hydroxylradikal
PTFE	fluorierte Kunststoffe
R	Kohlenwasserstoffkette
t	Zeit
TOC	Total organic Carbon
U _R	Reaktorspannung
UF	Ultrafiltration
µm	Mikrometer
usw.	und so weiter
UV Licht	ultraviolettes Licht
vgl.	vergleiche
W	Wartungskosten

11.3 Tabellen

Tabelle 1: Oxidationspotentiale einiger Oxidationsmittel [11].....	13
Tabelle 2: Werte im Ablauf der Anlage	22
Tabelle 3: Versuchsdaten V1	25
Tabelle 4: Übersicht der Laborversuche Teil 1	27
Tabelle 5: Übersicht der Laborversuche Teil 2	28
Tabelle 6: Übersicht Laborversuche Teil 3.....	34
Tabelle 7: Übersicht Laboversuche Teil 4.....	35
Tabelle 8: Erlaubte maximale Tagesfrachten [24].....	47
Tabelle 9: Daten der Reaktoren.....	48
Tabelle 10: Daten der Netzgeräte.....	49
Tabelle 11: Kalkulierte Kosten der Anlage.....	74
Tabelle 12: Kostenaufstellung laut Angaben aus Fallbeispiel 1	76
Tabelle 13: Energiekosten des Fallbeispiels 1	76
Tabelle 14: Kosten der Entsorgung des Restwertes CSB; Fallbeispiel 1	77
Tabelle 15: Kostenaufstellung laut Angaben aus Fallbeispiel 2	78

Tabelle 16: Energiekosten des Fallbeispiels 2 Fall A.....	79
Tabelle 17: Energiekosten des Fallbeispiels 2 Fall B.....	79
Tabelle 18: Kosten der Entsorgung des Restwertes CSB; Fallbeispiel 2	80

11.4 Abbildungen

Abbildung 1: Behandlungsmöglichkeiten von gefährlichen Abfällen [6].....	7
Abbildung 2: Annahmeverfahren von gefährlichen Abfällen [7].....	8
Abbildung 3: Mögliches Fließbild einer CPO Anlage [8].....	10
Abbildung 4: Mögliches Fließbild einer CPA Anlage [8]	11
Abbildung 5: Arbeitsbereich verschiedener Elektrodenarten [10].....	15
Abbildung 6: Passivierungseffekt [10].....	18
Abbildung 7: Diamantelektrode mit Kunststoffolie [10].....	18
Abbildung 8: Schematischer Aufbau einer Elektrolysezelle mit Diamantelektroden [12]	19
Abbildung 9: Stationen der Probenentnahme [23]	21
Abbildung 10: Tägliche Schwankungen der Leitfähigkeit	22
Abbildung 11: Probenentnahmestellen	23
Abbildung 12: Versuchsaufbau im Batch Betrieb [23].....	24
Abbildung 13: Versuchsaufbau im kontinuierlichen Betrieb [23].....	24
Abbildung 14: Diagramm mit den Analysenwerte und den interpolierten Werten.....	26
Abbildung 15: Prozentueller CSB Abbau, Medium vor der Ultrafiltration, Dauer 5 h	29
Abbildung 16: Prozentueller CSB Abbau, Medium nach der Ultrafiltration, Dauer 5 h.....	30
Abbildung 17: Prozentueller CSB Abbau, Medium nach Ultrafiltration, Dauer 7 h.....	31
Abbildung 18: Prozentueller CSB Abbau, Medium nach Biologie, Dauer 7 h	32
Abbildung 19: Prozentueller CSB Abbau, Medium nach Biologie, Dauer 1 h	33
Abbildung 20: Mischoxidkatalysator mit Umhausung	36
Abbildung 21: Prozentueller CSB Abbau von V48 - V55.....	37
Abbildung 22: Prozentueller CSB Abbau von V56 - V63.....	37
Abbildung 23: Prozentueller CSB Abbau von V64 - V68.....	38
Abbildung 24: Langzeitversuch in Niklasdorf	40
Abbildung 25: Verkalkte Platin- und Mischoxidelektrode nach 28 Tagen Versuchsdauer	41
Abbildung 26: Spannungsverläufe des ersten Versuchs.....	41

Abbildung 27: Anstieg der Oxidationsmittel und des freien gelösten Chlors.....	43
Abbildung 28: Spannungsverläufe des zweiten Versuchs.....	44
Abbildung 29: MO- und Platinelektroden nach den Langzeitversuchen	45
Abbildung 30: Durchflussmesser und Reaktorzellen mit Stecksystem.....	49
Abbildung 31: Stromversorgung, Umpol- und Steuereinheit und Datenaufzeichnung	50
Abbildung 32: Anlage im Batch Betrieb	51
Abbildung 33: Touchscreen der Umpoleinrichtung für deren Steuerung	52
Abbildung 34: Schematische Darstellung der Technikumsanlage im Batch Betrieb.....	53
Abbildung 35: Schematische Darstellung der Technikumsanlage im kontinuierlichen Betrieb	54
Abbildung 36: Vollständige Technikumsanlage: links: Steuereinheit; rechts: Reaktorraum...55	
Abbildung 37: Daten der CSB und BSB ₅ Werte	57
Abbildung 38: Fortschreitende Bleichung der Medien.....	59
Abbildung 39: Filternutsche mit Vakuumpumpe und Filterpapier	61
Abbildung 40: Probenentnahmegerät	61
Abbildung 41: Messung von pH Wert, Leitfähigkeit und Temperatur	62
Abbildung 42: Abhängigkeit des CSB Abbaus von Durchfluss und Stromstärke.....	64
Abbildung 43: Aufbau eines statischen Mischers [10].....	65
Abbildung 44: CSB Verlauf der kontinuierlichen Versuche	65
Abbildung 45: Temperaturverlauf	66
Abbildung 46: Verlauf des pH Wertes.....	67
Abbildung 47: Verlauf der Leitfähigkeit	68
Abbildung 48: Verlauf der lipophilen Stoffe.....	69
Abbildung 49: Verkalkung der Elektroden.....	70
Abbildung 50: Entkalkte Elektroden.....	71
Abbildung 51: Mögliche Einflussfaktoren auf den Behandlungserfolg.....	83

12 Anhang

Tabelle 1: Daten Technikumsversuche bis V5

Auswertung Technikumsanlage		V1	V2	V3	V4	V5
Einstellungen	Stromdichte [mA/cm ²]	50	25	25	30	30
	Stromstärke [A]	7	3,5	3,5	4,2	4,2
	Durchfluss [l/h]	500	500	500	300	600
	Versuchsdauer [h]	0	0,00E+00	4	5	11
	Behandelte Menge [l]	200	200	200	200	200
	Fläche Elektrode [cm ²]	140	140	140	140	140
	Schaltung	R1	R1	alle in Serie	alle in Serie	alle in Serie
	Verfahren	Kontinuierlich	Kontinuierlich	Kreislauf	Kreislauf	Kreislauf
Analytik	CSB Anfang [mg/l]	1642		700	3830	520
	CSB Ende [mg/l]			855	4805	450
	BSB Anfang [mg/l]					38
	BSB Ende [mg/l]					3,6
	lipophile Stoffe Anfang					1200
	lipophile Stoffe Ende					700
Messung	Temperatur [°C] Anfang					
	Temperatur [°C] Ende					
	pH - Wert Anfang			6,26		6,87
	pH - Wert Ende			6,71		6,52
	Leitfähigkeit [mS/cm] Anfang			9,85		16,97
	Leitfähigkeit [mS/cm] Ende			9,578		16,99
Abbauarten	Abbaurrate CSB [%]	-	-	-22,14	-25,46	13,46
	Abbaurrate BSB ₅ [%]	-	-	-	-	90,53
	Abbaurrate lipophile Stoffe [%]	-	-	-	-	41,67
	BSB/CSB (Anfang)	-	-	0,00	-	7,31
	BSB/CSB (Ende)	-	-	0,00	-	0,80
	Änderung Abbaubarkeit	-	-	0,00	-	6,51
	Änderung Temperatur [%]	-	-	-	-	-
	Änderung pH - Wert [%]	-	-	7,19	-	-5,09
	Änderung Leitfähigkeit [%]	-	-	-2,76	-	0,12
CSB Fracht gesamt		328400	0	140000	766000	104000
Kennzahlen	Umwälzungen	0	0	10	8	33
Wirkungsgrad η	CSB Abbau laut Literatur pro Ah	300	300	300	300	300
	Anzahl der Anoden	6	6	6	6	6
	Theoretische Abbaumenge [mg]	0	0	25200	37800	83160
	Real erzielter CSB Abbau [mg/l]	1642	0	-155	-975	70
	Real erzielter Abbau [mg]	328400	0	-31000	-195000	14000
	η [%] (realer/theor. Abbau)	-	-	-123,02	-515,87	16,84

Tabelle 2: Daten Technikumsversuche V6 - V12

Auswertung Technikumsanlage		V8	V9	V10	V11	V12
Einstellungen	Stromdichte [mA/cm ²]	30	30	30	60	60
	Stromstärke [A]	4,2	4,2	4,2	8,4	8,4
	Durchfluss [l/h]	300	600	900	300	600
	Versuchsdauer [h]	6	6	6	6	6
	Behandelte Menge [l]	200	200	200	200	200
	Fläche Elektrode [cm ²]	140	140	140	140	140
	Schaltung	alle in Serie				
	Verfahren	Kreislauf	Kreislauf	Kreislauf	Kreislauf	Kreislauf
Analytik	CSB Anfang [mg/l]	1456	1661	1661	3046	3184
	CSB Ende [mg/l]	1534	1431	1569	2723	3254
	BSB Anfang [mg/l]	49,8	40,9	39,3	39	-
	BSB Ende [mg/l]	49,6	28,5	35,7	43,7	-
	lipophile Stoffe Anfang	10,6	6,6	8,1	1280	10
	lipophile Stoffe Ende	450	21,6	22,6	2,6	50
Messung	Temperatur [°C] Anfang	9,3	12	10,9	28,4	31,5
	Temperatur [°C] Ende	18,5	20,4	19,8	34,5	34,6
	pH - Wert Anfang	7,6	7,1	6,88	5,18	6,83
	pH - Wert Ende	7,6	6,83	6,54	2,62	5,88
	Leitfähigkeit [mS/cm] Anfang	18,3	17,09	17,07	14,98	14,36
	Leitfähigkeit [mS/cm] Ende	18,11	17,34	16,08	14,72	14,32
Abbauraten	Abbaurate CSB [%]	-5,36	13,85	5,54	10,60	-2,20
	Abbaurate BSB ₅ [%]	0,40	30,32	-	-	-
	Abbaurate lipophile Stoffe [%]	-4145,28	-227,27	-179,01	99,80	-400,00
	BSB/CSB (Anfang)	3,42	2,46	2,37	1,28	-
	BSB/CSB (Ende)	3,23	1,99	2,28	1,60	-
	Änderung Abbaubarkeit	0,19	0,47	0,09	-0,32	-
	Änderung Temperatur [%]	98,92	70,00	81,65	21,48	9,84
	Änderung pH - Wert [%]	0,00	-3,80	-4,94	-49,42	-13,91
	Änderung Leitfähigkeit [%]	-1,04	1,46	-5,80	-1,74	-0,28
CSB Fracht gesamt		291200	332200	332200	609200	636800
Kennzahlen	Umwälzungen	9	18	27	9	18
Wirkungsgrad η	CSB Abbau laut Literatur pro Ah	300	300	300	300	300
	Anzahl der Anoden	6	6	6	6	6
	Theoretische Abbaumenge [mg]	45360	45360	45360	90720	90720
	Real erzielter CSB Abbau [mg/l]	-78	230	92	323	-70
	Real erzielter Abbau [mg]	-15600	46000	18400	64600	-14000
	η [%] (realer/theor. Abbau)	-34,39	101,41	40,56	71,21	-15,43

Tabelle 3: Daten Technikumsversuche V13 - V17

Auswertung Technikumsversuche		V13	V14	V15	V16	V17
Einstellungen	Stromdichte [mA/cm ²]	70	90	90	45	90
	Stromstärke [A]	9,8	12,6	12,6	6,3	12,6
	Durchfluss [l/h]	900	300	800	400	990
	Versuchsdauer [h]	14	14	8	8	7
	Behandelte Menge [l]	200	200	200	200	200
	Fläche Elektrode [cm ²]	140	140	140	140	140
	Schaltung	alle in Serie				
Verfahren	Kreislauf	Kreislauf	Kreislauf	Kreislauf	Kreislauf	
Analytik	CSB Anfang [mg/l]	1652	2177	1495	1846	1187
	CSB Ende [mg/l]	1174	1742	1187	1714	835
	BSB Anfang [mg/l]	21,5	133,7	15,95	88,5	29
	BSB Ende [mg/l]	4	16,1	12,1	38,5	7
	lipophile Stoffe Anfang	114,2	63,3	97,8	552,7	219,2
	lipophile Stoffe Ende	48,3	11,8	28,3	225,7	5,2
	TOC Anfang	509	635	493		
	TOC Ende	420	469	377		
Messung	Temperatur [°C] Anfang	15,4	17,7	20,7	17,7	22,7
	Temperatur [°C] Ende	34,5	47,3	47	27,4	52,1
	pH - Wert Anfang	8,2	7,66	7,56	9,44	8,05
	pH - Wert Ende	3,2	2,79	2,55	8,86	3,02
	Leitfähigkeit [mS/cm] Anfang	14,4	13,44	14,59	16,17	13,8
	Leitfähigkeit [mS/cm] Ende	12,95	12,6	13,93	15,96	12,04
Abbauraten	Abbaurrate CSB [%]	28,93	19,98	20,60	7,15	29,65
	Abbaurrate BSB ₅ [%]	81,40	87,96	24,14	56,50	75,86
	Abbaurrate lipophile Stoffe [%]	57,71	81,36	71,06	59,16	97,63
	BSB/CSB (Anfang) [%]	1,30	6,14	1,07	4,79	2,44
	BSB/CSB (Ende) [%]	0,34	0,92	1,02	2,25	0,84
	Änderung BSB/CSB [%]	0,96	5,22	0,05	2,55	1,60
CSB 2009	Durchschnittswert CSB 2009	2134,46	2134,46	2134,46	2134,46	2134,46
	CSB Abbaurrate Mittelwert 2009	617,60	426,50	439,74	152,63	632,97
	Theoretischer Endwert	1516,86	1707,96	1694,72	1981,83	1501,49
CSB Fracht gesamt		330400	435400	299000	369200	237400
Kennzahlen	Umwälzungen	63	21	32	16	35
Wirkungsgrad η	theor. CSB Abbau (Elektrodenanzahl)	300	300	300	300	300
	Anzahl der Elektroden	6	6	6	6	6
	theor. Abbaumenge [mg/behand. Menge]	246960	317520	181440	90720	158760
	real erzielter CSB Abbau [mg/l]	478	435	308	132	352
	real erzielter Abbau [mg/200l]	95600	87000	61600	26400	70400
	η [%] (reale/theor. Menge)	38,71	27,40	33,95	29,10	44,34

Tabelle 4: Daten Technikumsversuche V18 – V22

Auswertung Technikumsversuche		V18	V19	V20	V21	V22
Einstellungen	Stromdichte [mA/cm ²]	90	90	60	60	60
	Stromstärke [A]	12,6	12,6	8,4	8,4	8,4
	Durchfluss [l/h]	660	330	990	660	330
	Versuchsdauer [h]	7	7	7	7	7
	Behandelte Menge [l]	200	200	200	200	200
	Fläche Elektrode [cm ²]	140	140	140	140	140
	Schaltung	alle in Serie				
	Verfahren	Kreislauf	Kreislauf	Kreislauf	Kreislauf	Kreislauf
Analytik	CSB Anfang [mg/l]	933	996	1039	1018	735
	CSB Ende [mg/l]	657	636	933	848	571
	BSB Anfang [mg/l]	30	32	18	31,5	
	BSB Ende [mg/l]	2	3	15,5	25,5	
	lipophile Stoffe Anfang	721,2		17,3	160,3	26,3
	lipophile Stoffe Ende	28,7		10,8	79,3	10,8
	TOC Anfang		356	358	278	369
	TOC Ende		268	293	298	311
Messung	Temperatur [°C] Anfang	24,6	22,2	19,2	22,3	19,3
	Temperatur [°C] Ende	53,1	47,4	38,3	43,1	39,1
	pH - Wert Anfang	8,15	8,15	8,37	8,36	8,08
	pH - Wert Ende	2,85	3,52	6,21	6,24	6,1
	Leitfähigkeit [mS/cm] Anfang	12,8	12,92	15,88	15,63	11,28
	Leitfähigkeit [mS/cm] Ende	12,08	15,25	15,02	14,3	10,95
Abbauraten	Abbaurrate CSB [%]	29,58	36,14	10,20	16,70	22,31
	Abbaurrate BSB ₅ [%]	93,33	90,63	13,89	19,05	
	Abbaurrate lipophile Stoffe [%]	96,02		37,57	50,53	58,94
	BSB/CSB (Anfang) [%]	3,22	3,21	1,73	3,09	0,00
	BSB/CSB (Ende) [%]	0,30	0,47	1,66	3,01	0,00
	Änderung BSB/CSB [%]	2,91	2,74	0,07	0,09	0,00
CSB 2009	Durchschnittswert CSB 2009	2134,46	2134,46	2134,46	2134,46	2134,46
	CSB Abbaurrate Mittelwert 2009	631,42	771,49	217,76	356,44	476,26
	Theoretischer Endwert	1503,04	1362,97	1916,70	1778,02	1658,20
CSB Fracht gesamt		186600	199200	207800	203600	147000
Kennzahlen	Umwälzungen	23	12	35	23	12
Wirkungsgrad η	theor. CSB Abbau (Elektrodenanzahl)	300	300	300	300	300
	Anzahl der Elektroden	6	6	6	6	6
	theor. Abbaumenge [mg/behand. Menge]	158760	158760	105840	105840	105840
	real erzielter CSB Abbau [mg/l]	276	360	106	170	164
	real erzielter Abbau [mg/200l]	55200	72000	21200	34000	32800
	η [%] (reale/theor. Menge)	34,77	45,35	20,03	32,12	30,99

Tabelle 5: Daten Technikumsversuche V23 - V31

Auswertung Technikumsversuche		V23	V25	V26	V30	V31
Einstellungen	Stromdichte [mA/cm ²]	30	30	30	90	90
	Stromstärke [A]	4,2	4,2	4,2	12,6	12,6
	Durchfluss [l/h]	990	330	660	330	330
	Versuchsdauer [h]	7	7	7	7	7
	Behandelte Menge [l]	200	200	200	200	200
	Fläche Elektrode [cm ²]	140	140	140	140	140
	Schaltung	alle in Serie				
Verfahren	Kreislauf	Kreislauf	Kreislauf	Kreislauf	Kreislauf	
Analytik	CSB Anfang [mg/l]	755	729	1957	1478	1739
	CSB Ende [mg/l]	592	669	1891	913	1739
	BSB Anfang [mg/l]		32,2	37	12	59,5
	BSB Ende [mg/l]		29,3	31	13,5	22,5
	lipophile Stoffe Anfang	136,3	12,8	403	158	47,3
	lipophile Stoffe Ende	97,8	5,3	74,3	20,8	17,3
	TOC Anfang	367	390			
	TOC Ende	305	360			
Messung	Temperatur [°C] Anfang	19,4	20,9	17,1	8	11,9
	Temperatur [°C] Ende	32,7	35	28,2	20,9	19,9
	pH - Wert Anfang	8,08	8,39	7,58	6,87	6,69
	pH - Wert Ende	6,49	7,38	6,66	2,47	1,92
	Leitfähigkeit [mS/cm] Anfang	10,47	10,28	11,61		
Leitfähigkeit [mS/cm] Ende	10,44	9,77	11,28			
Abbauraten	Abbaurrate CSB [%]	21,59	8,23	3,37	38,23	0,00
	Abbaurrate BSB ₅ [%]		9,01	16,22	-12,50	62,18
	Abbaurrate lipophile Stoffe [%]	28,25	58,59	81,56	86,84	63,42
	BSB/CSB (Anfang) [%]	0,00	4,42	1,89	0,81	3,42
	BSB/CSB (Ende) [%]	0,00	4,38	1,64	1,48	1,29
	Änderung BSB/CSB [%]	0,00	0,04	0,25	-0,67	2,13
CSB 2009	Durchschnittswert CSB 2009	2134,46	2134,46	2134,46	2134,46	2134,46
	CSB Abbaurrate Mittelwert 2009	460,82	175,68	71,98	815,95	0,00
	Theoretischer Endwert	1673,64	1958,78	2062,48	1318,51	2134,46
CSB Fracht gesamt	151000	145800	391400	295600	347800	
Kennzahlen	Umwälzungen	35	12	23	12	12
Wirkungsgrad η	theor. CSB Abbau (Elektrodenanzahl)	300	300	300	300	300
	Anzahl der Elektroden	6	6	6	6	6
	theor. Abbaumenge [mg/behand. Menge]	52920	52920	52920	158760	158760
	real erzielter CSB Abbau [mg/l]	163	60	66	565	0
	real erzielter Abbau [mg/200l]	32600	12000	13200	113000	0
	η [%] (reale/theor. Menge)	61,60	22,68	24,94	71,18	0,00

Tabelle 6: Daten Technikumsversuche V32 - V38

Auswertung Technikumsversuche		V32	V34	V35	V37	V38
Einstellungen	Stromdichte [mA/cm ²]	90	90	90	90	90
	Stromstärke [A]	12,6	12,6	12,6	12,6	12,6
	Durchfluss [l/h]	330	330	330	330	330
	Versuchsdauer [h]	7	3,88	3,57	3,53	4,5
	Behandelte Menge [l]	200	200	200	200	200
	Fläche Elektrode [cm ²]	140	140	140	140	140
	Schaltung	alle in Serie	alle in Serie; 6 DG	alle in Serie mit KAT; 6DG	alle in Serie mit stat. Mischer; 6DG	alle in Serie
Verfahren	Kreislauf	Kontinuierlich	Kontinuierlich	Kontinuierlich	Kontinuierlich	
Analytik	CSB Anfang [mg/l]	1870	2560	1630	1205	1972
	CSB Ende [mg/l]	1652	2464	1559	1039	692
	BSB Anfang [mg/l]	41	31,5	5,1	2,5	4,5
	BSB Ende [mg/l]	15,5	27,5	11,4	24	5,1
	lipophile Stoffe Anfang	123	202	167,6	86	170,6
	lipophile Stoffe Ende	45,3	88,2	185,6	64	113,6
	TOC Anfang					
	TOC Ende					
Messung	Temperatur [°C] Anfang	11,4	13,7	15,4	13,1	12,7
	Temperatur [°C] Ende	47,1	29,6	32,6	30,5	34,9
	pH - Wert Anfang	6,35	7,29	7,81	7,38	6,7
	pH - Wert Ende	2,57	6,92	6,9	6,89	5,9
	Leitfähigkeit [mS/cm] Anfang	19,98	9,84	9,84	7,38	7,77
	Leitfähigkeit [mS/cm] Ende	18,15	9,49	9,3	7,38	7,31
Abbauraten	Abbaurrate CSB [%]	11,66	3,75	4,36	13,78	64,93
	Abbaurrate BSB ₅ [%]	62,20	12,70	-123,53	-860,00	-13,13
	Abbaurrate lipophile Stoffe [%]	63,17	56,34	-10,74	25,58	33,41
	BSB/CSB (Anfang) [%]	2,19	1,23	0,31	0,21	0,23
	BSB/CSB (Ende) [%]	0,94	1,12	0,73	2,31	0,74
	Änderung BSB/CSB [%]	1,25	0,11	-0,42	-2,10	-0,51
CSB 2009	Durchschnittswert CSB 2009	2134,46	2134,46	2134,46	2134,46	2134,46
	CSB Abbaurrate Mittelwert 2009	248,83	80,04	92,97	294,04	1385,83
	Theoretischer Endwert	1885,63	2054,42	2041,49	1840,42	748,36
CSB Fracht gesamt		374000	512000	326000	241000	394600
Kennzahlen	Umwälzungen	12	6	6	6	8
Wirkungsgrad η	theor. CSB Abbau (Elektrodenanzahl)	300	300	300	300	300
	Anzahl der Elektroden	6	6	6	6	6
	theor. Abbaumenge [mg/behand. Menge]	158760	87998,4	80967,6	80060,4	102060
	real erzielter CSB Abbau [mg/l]	218	96	71	166	1281
	real erzielter Abbau [mg/200l]	43600	19200	14200	33200	256200
	η [%] (reale/theor. Menge)	27,46	21,82	17,54	41,47	251,03