

Anlagenbau	Chemie	Pharma	Ausrüster
	✓	✓	✓
Planer	Betreiber	Einkäufer	Manager
✓	✓	✓	



ENTSCHEIDER-FACTS

Für Planer und Betreiber

- Viele Schadstoffe sind biologisch nur schwer oder gar nicht abbaubar. Diese können dann oft nur mit mehreren Verfahrensschritten und vielen Chemikalien aus dem Wasser entfernt werden.
- Eine preiswerte Alternative, die ohne Chemikalien auskommt, sind Diamant-Elektroden. Im Reinstwasserbereich wird damit Ozon erzeugt, im Abwasserbereich OH-Radikale.
- Die OH-Radikale mineralisieren mit ihrem hohen Oxidationspotenzial Verbindungen wie EDTA, Anilin und Cyanide.
- Es entstehen keine Reststoffe. Wertvolle Metalle wie Gold oder Silber setzen sich auf den Elektroden ab und können zurückgewonnen werden.

Der Reaktor zum Abbau von Anilin besteht aus zwei Behältern, die mit einem Wärmeübertrager (blau) verbunden sind. Die Diamant-Elektroden befinden sich in den beiden Stacks (rechts)

DIAMANTEN UNTER STROM

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

Immer wenn die Biologie Schadstoffe nicht abbauen kann bzw. die Überwachungsbehörden Grenzwerte vor Vermischung festsetzen, kommen physikalisch-chemische oder thermische Verfahren zum Einsatz. Die einfachste Art und Weise, organische Verbindungen

vollständig zu eliminieren, ohne sie (nur) anzureichern, ist die Oxidation mittels OH-Radikalen (OH \times). OH-Radikale besitzen ein hohes Oxidationspotenzial und können organische Stoffe, wie AOX, Methyl-Tertiär-Butyl-Ether (MTBE), Perfluorierte Tenside (PFT), Aromate oder Farbstoffe, mineralisieren. Organop-haltige Verbindungen und Phosphit werden zu Phosphat oxidiert und dann mit Kalzium oder Eisen gefällt. Die OH-Radikale oxidieren Verbindungen unabhängig von ihrer chemischen Struk-

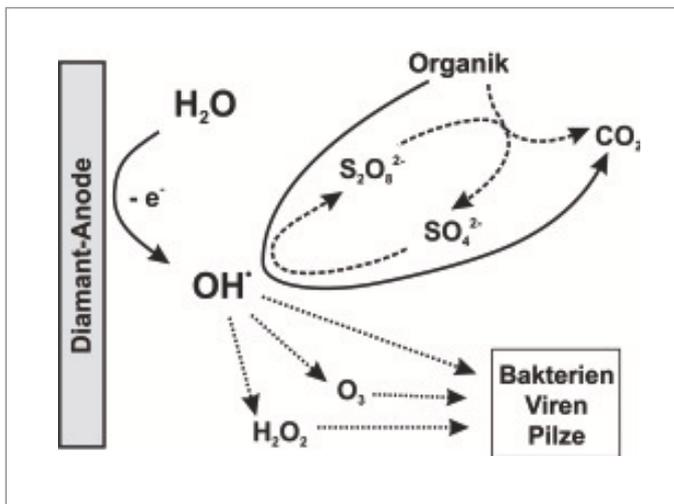
tur, während chemische oder biologische Oxidationsverfahren nur selektiv bestimmte Verbindungen bevorzugen. Letztere müssen aber nicht die Schadstoffe sein.

Die OH-Radikale können sehr effizient mit Diamant-Elektroden erzeugt werden. Dazu wird eine polykristalline Diamantschicht auf ein äußerst resistentes Substrat aus Niob in einer Vakuumkammer aufgetragen. Durch die Dotierung mit Bor wird der synthetische Diamant (hergestellt aus Wasserstoff und



Autor

Dr. Oliver Debus, Geschäftsführer
WaCo Wassertechnik Consult



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

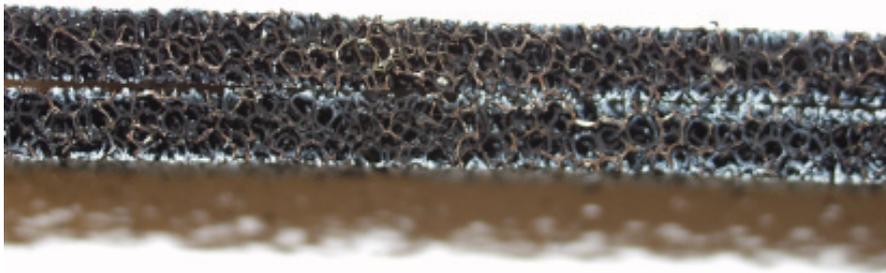
1 % Methan) leitend. Während bei der Elektrolyse üblicherweise Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff gespalten wird, liefert die Diamant-Elektrode einen Arbeitsbereich, in dem anstelle von Sauerstoff entweder Ozon (O_3) oder hochreaktive OH-Radikale gebildet werden. Ozon wird im Reinst- und Trinkwasserbereich mit geringer Leitfähigkeit erzeugt. Hier werden die Diamant-Elektroden vorwiegend in der Pharma- und Lebensmittel-

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

Beim Betrieb von Kraftwerken kommt es auf jedes Prozent der Energie- bzw. Brennstoffausbeute an. Nicht erst seit der CO_2 -Diskussion achten die Betreiber auf einen energieeffizienten Betrieb ihrer Kessel. Damit der Kesselwirkungsgrad mit der Zeit nicht erheblich sinkt, müssen die isolierenden Ablagerungen entfernt werden. Solche Magnetit (Fe_3O_4)- oder Kupferablagerungen vermindern sonst den Wärmedurchgang. Bewährt haben sich hierfür EDA- und EDTA-haltige Lösungen, um die Ablagerungen aufzulösen.

EDTA wird zu 99,9 % eliminiert

Damit dabei möglichst wenig Reststoff entsteht, werden extrem hohe Konzentrationen an Komplexbildnern eingesetzt, die später wieder aus dem Wasser entfernt werden müssen. Konventionelle Verfahren zur Abwasserbehandlung stoßen bei derart hohen Konzentrationen an ihre Grenzen. Mit dem Diamant-Elektroden-Reaktor (DER) lässt sich aber auch bei einer Konzentration von beispielsweise 250 g EDTA/l und einem chemischen Sauerstoff-Bedarf (CSB) von 844 g/l das EDTA zu mehr als 99,9 % eliminieren. EDA und andere Komplexbildner werden analog zu EDTA entfernt.



Auf einer Schaumelektrode werden Gold, Silber, Kupfer, Nickel und andere Schwermetalle abgeschieden

Chemikalien wie EDTA, die aus dem Abwasserstrom entfernt werden müssen, kommen auch in der Galvanik vor. Sie werden dort zur Oberflächenbehandlung eingesetzt. Ein Beispiel ist Anilin (C_6H_7N), das die Oberflächeneigenschaften von Aluminiumoxid positiv beeinflusst. Allerdings ist Anilin auch ein blutveränderndes Gift, das Hämolyse auslösen kann und im Verdacht steht, krebserzeugend zu sein. Das Kontaktgift wird über die Haut aufgenommen. Da es sehr giftig gegenüber Wasserorganismen ist, sollte es nicht in Gewässer gelangen.

Anilinkonzentration um den Faktor 1 000 senken

Um Anilin im Reaktor in möglichst kurzer Zeit zu oxidieren, wird dieser bei höherer Temperatur betrieben. Wenn mit zwei Behältern gearbeitet wird, ist es möglich, über einen Wärmeübertrager Wärme zurückzugewinnen. In dem schwefelsauren Abwasser findet der Abbau sowohl über OH-Radikale als auch über Persulfat statt. Rezirkuliert wird über zwei Stacks mit jeweils 1 m^2 Diamant-Elektroden-Fläche. Bei einem ursprünglichen Anilingehalt von beispielsweise 119 mg/l kann dieser im DER auf unter $0,1\text{ mg/l}$ gesenkt werden. Ebenfalls nimmt der CSB auf Werte unterhalb der Nachweisgrenze ab. Das Wasser kann wieder eingesetzt werden, Frischwasser wird eingespart. Die Anlage arbeitet vollautomatisch über eine SPS-Steuerung.

Nicht nur Schadstoffe abzubauen, sondern auch Rohstoffe zurückzugewinnen wird dann wichtig, wenn die in der Produktion eingesetzten Elemente teuer sind. Schott Electronic Packaging entwickelt, produziert und vertreibt Materialien und Komponenten für die hermetische und quasi-hermetische Verkapselung elektronischer Bauteile. Dazu gehören insbesondere Glas/Metall-Durchführungen und Gläser in Form von Pulver, Sinterglasteilen und Glasrohrabschnitten (Dioden- und Reedgläser). Zur Optimie-

rung ihrer Funktionalität werden Glas/Metall-Verbindungen einer speziellen Oberflächenbehandlung unterzogen, zum Beispiel mit Nickel-, Silber-, Gold- oder anderen Beschichtungsverfahren.

Cyanid-Abbau – zehn Chemikalien weniger

Bei der Oberflächenbehandlung fallen Abwässer an, die mit Schwermetallen und Cyaniden belastet sind. Diese werden heute konventionell vierstufig behandelt: Strippping, Oxidation der Cyanide mit mehreren Chemikalien, Schwermetallfällung mit Organosulfiden und Flockung mit Polymeren und anderen Hilfsstoffen. Nachgeschaltet ist dann noch ein Selektiv-Ionenaustauscher. Dabei muss der pH-Wert mehrmals neu eingestellt werden. Die Oxidation mittels verschiedener Chemikalien ist langwierig und dauert bis zu 24 h. Um diesen Prozess zu vereinfachen, die hohe Chemikalienmenge zu verringern, Kosten einzusparen und die Effizienz zu verbessern, bietet der DER folgende Alternativen:

- Cyanid wird als erstes anodisch oxidiert. Damit werden alle Schwermetalle freigesetzt. Der pH-Wert ist stark alkalisch und muss für die Behandlung nicht verändert werden, da die Oxidation weitgehend unabhängig vom pH-Wert erfolgt. Enthaltene Sulfide werden gleich mit oxidiert.
- Kathodisch werden Schaumelektroden eingesetzt, die die frei gewordenen Schwermetalle abscheiden.

Der Grenzwert für die Cyanid-Konzentration von $0,2\text{ mg/l}$ wird mit dieser Methode deutlich unterschritten und die aufwändige und teure Oxidationsbehandlung mit Chemikalien entfällt. Die Schwermetalle werden auf der Kathode zu 100 % abgeschieden und für die Wiedergewinnung eingeschmolzen. Der Selektiv-Ionenaustauscher wird zur Sicherheit beibehalten. Dieser könnte bei entsprechend geringerer Belastung auch extern regeneriert werden, sodass man

im Betrieb ganz auf die Schwermetallfällung verzichten kann.

Das größte Plus an dem modernen Verfahren ist die Einfachheit: Außer Strom werden keine weiteren Betriebs- oder Neutralisationsmittel benötigt, da die Diamant-Elektroden auch in Säuren oder Laugen oxidieren und außerordentlich beständig sind. Sogar Persulfat in stark sauren Schwefelsäurelösungen (15 Gew.-%) kann mit ihnen hergestellt werden. Sollten sich Ablagerungen aus dem Abwasser bilden, wird die Elektrode durch Polumkehr sauber gehalten. Wenn das Abwasser nur wenig aggressiv ist, kann die Kathode auch aus Edelstahl sein. Während der Elektrolyse ist sie kathodisch geschützt. Die Behandlung kann im Batch oder kontinuierlich erfolgen. In der Regelung von Batch-Anlagen ist ein Berechnungsmodell enthalten, in das der CSB-Anfangs- und Endwert, das Volumen und die Elektrodenfläche als Ausgangsparameter in die Berechnung eingehen. Mit diesem Modell kann die Stromstärke optimal der jeweiligen Konzentration angepasst und eine hohe Stromeffizienz erreicht werden. Aber auch eine mögliche Überdosierung, wie beim Einsatz von Chemikalien, hat keine

Teure Schwermetalle wie Gold oder Kupfer können wiedergewonnen werden

Nebenwirkungen: Die OH-Radikale sind im Ablauf nicht mehr nachweisbar. Mehrere Anlagen wurden bereits in Deutschland, Schweden und Mexiko installiert.

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

KONTAKT www.chemietechnik.de

Weitere Infos

CT 603